АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

1—3386

*

№ 1 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

Ре

М

1.
се
21
2.
ma
No
Кр
гани
3.
по
В
pr
V
28
Из
союз
спис
4.
(1
Cl
5.
ле
Н
6.
м
Н
7.
к
Sc
k
ga
(н
Р
ных
гру
[illegible]
в
П
b
u
2
[illegible]
н
e
c
d
n

XUN

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 1—3386 **№ 1** **10 января 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

1. **Столетие мовеина.** **Сак** (La «mauvéine» est centenaire. Sack Ernest A.), Teintex, 1956, 21, № 9, 715—716, 719, 217 (франц.)

2. **От мовеина к макромолекулам.** **Сайкс** (From mauve to macromolecules. Sykes Peter), Sci. News, 1956, № 41, 7—26 (англ.)
Краткий популярный историч. очерк развития органич. синтеза за 100 лет. Д. Т.

3. **Чествование памяти Амедео Авогадро в связи с исполнением столетия со дня его смерти.** **Таленти, Витоло** (Celebrazione di Amedeo Avogadro nel primo centenario della sua morte. Talenti Mario, Vitolo Antonio E.), Chimica, 1956, **32**, № 7, 281—289 (итал.)
Изложение доклада на собрании Национального союза итальянских химиков 31 мая 1956 г. Приведен список трудов Авогадро. Библ. 22 назв. Д. Т.

4. **Сто лет со дня смерти Амедео Авогадро.** **Галло** (100 rokov od smrti Amedea Avogadra. Gallo Ján), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 6, 341—342 (словац.)

5. **Памяти А. Ф. Тюлина.** **Шконде Э. И.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 4, 494—495
Некролог. См. также РЖХим, 1956, 74002.

6. **Алексей Михайлович Васильев.**—Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 517—518
Некролог. См. также РЖХим, 1956, 70791.

7. **60-летие профессора Рудольфа Шольдера.** **Ринеккер, Клемм, Шварц** (Professor Dr. Rudolf Scholder zum sechzigsten Geburtstage. Rienäker G., Klemm W., Schwarz R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 113 (нем.)
Р. Шольдер — исследователь в области комплексных соединений, проф. Высшего технич. уч-ща в Карлсруэ. Д. Т.

8. **Десять лет научного строительства в Исследовательском институте питания [Ребрюкке, ГДР]** **Шёйнерт** (Zehn Jahre wissenschaftliche Aufbauarbeit im Institut für Ernährungsforschung. Scheunert A.), Ernährungsforschung, 1956, **1**, № 2, 203—215 (нем.)

9. **Химия пищевых продуктов как самостоятельная научная дисциплина и подготовка химиков по этой специальности.** **Тёйфель** (Die Lebensmittelchemie als selbständige Wissensdisziplin und die Ausbildung der Lebensmittelchemiker. Täufel K.), Ernährungsforschung, 1956, **1**, № 2, 231—238 (нем.)
Дана характеристика дисциплины и приведены сведения об учебных планах, действующих в ГДР с 1954 г. Д. Т.

10. **О методике изложения процессов окисления-восстановления в курсе химии в высшей школе.** **Цукуи** (高校の化學教育で廣義の酸化・還元をいかに扱うべきか. 筑井俊平), 化學, Chemistry (Japan) Кагаку, 1956, **11**, № 4, 33—35 (япон.)
Методическая статья. А. Стругацкий

11. **Объемно-аналитические расчеты на основе молярности.** **Боттомли** (Volumetric calculations on the molar basis. Bottomley G. A.), J. N. Z. Inst. Chem., 1956, **20**, № 3, 76—81 (англ.)
Отметив конкретно неполноценность метода расчета на основе грамм-эквивалентов и нормальности, автор настоятельно рекомендует перейти в педагогич. практике на расчеты, основанные на молярности. Д. Т.

12. **К вопросу о связи курсов физики и химии в средней школе.** **Михайлов Б. Г.**, Уч. зап. Елабужск. пед. ин-та, 1956, **1**, 85—138
Сравнительный анализ действующих программ и учебников по физике и химии, а также данные обследования преподавания этих предметов в школах г. Кустаная и знаний учащихся. Д. Т.

13. **Пробный урок по теме «Молекулярное строение вещества» в неполной средней школе.** **Чэнь Ван, Ван Нюй-синь** (初中化學"物質由分子構成"一節的試教. 陳綱, 王女馨), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 50—52 (кит.)
О пробном уроке, проведенном студентами пед. ин-та, С. Ситнюк

14. **Химическая лаборатория в школе.** **Колмаков А. И.** (Мактабнинг химия лабораторияси. Колмаков А. И.), Совет Мактаби, 1956, № 8, 22—29 (узб.)

15. **О письменных работах по химии.** **Гиоргадзе Ем.** (წერითი მუშაობის შესახებ ქიმიაში გიორგაძე), Комунистури агзрдисатвис, 1956, № 6, 44—48 (груз.)
Рассматривается значение письменных работ в школьном преподавании химии и даются методич. указания. И. Кикнадзе

16. **Как дать учащимся систематические и прочные знания по основам химии.** **У Сун-цяо** (如何教給同學系統的, 鞏固的化學基礎知識. 吳松喬), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 38—40 (кит.)
Методическая статья. С. Ситнюк

17. О наглядности в преподавании химии. Ян Дэ-жэнь (化學教學中掌握直觀原則的一些體會. 楊德壬), 學化通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 43—45 (кит.)

18. Опыт пользования карточками при преподавании периодической системы элементов. Чжэн-Сяньси (使用卡片來教元素週期表的初步嘗試. 鄭咸熙), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 40—41 (кит.)

19. О подготовке к уроку химии в неполной средней школе. Ми Хуай-син (我怎樣進行初中化 的略課工作. 米淮興), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 47—49 (кит.)

20. Некоторые предложения по отбору материала и объяснению нового урока. Ху Най-жун (我在組織教材和講解新課方面的點滴體會. 胡乃榮),化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 41—43 (кит.)

21. Методика преподавания темы «Щелочные металлы» в средней школе. Цянь Гун-да (高中化學"鹼金屬"的教學法. 錢公達), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 25—27 (кит.)

Приведены методики четырех уроков. С. Ситнюк

22. Некоторые вопросы методики преподавания темы «Щелочные металлы» в средней школе.— (高中化學鹼金屬一章的幾個教學問題), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 27—29 (кит.)

Статья организации школьных преподавателей химии г. Сучжоу (КНР). С. Ситнюк

23. О методике преподавания темы «Хлористый водород и соляная кислота» в средней школе. Чжан Юй-пу (關於氯化氫, 鹽酸教學的一些意見. 張玉璞), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 35—36 (кит.)

24. Подготовка к экзаменам по химии. Игнатьев Г. (Тайёри ба имтиҳоноти химия. Игнатьев Г.), Бюл. Инст. респ. такмили ихтисоси муаллимон, 1956, № 1, 66—71 (тадж.)

---

25 К. Химия и товароведение химических товаров. Часть органическая. Изд. 2-е, расш. и испр. Шенк (Chemie mit Chemikalienkunde. Organ. Teil. 2. erw. und verb. Aufl. Schenk Daniel. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1955, VII, 176 S., 6,50 DM) (нем.)

26 К. Общая химия. Для 1 и 2 сем. Изд. 2-е. Раутенштраух (Chemia ogólna. Sem. 1 i 2. Wyd. 2. Rautenstrauch Stanisław. Warszawa, Państw. Wydawn. Szkol. Zawod., 1956, 87, 1 nlb. s., 3.20 zł.) (польск.)

27 К. Общая химия. Т. 2. Неорганическая химия. Изд. 2-е, дополн. и испр. Клешицкий (Chemia ogólna. T. 2. Chemia nieorganiczna. Wyd. 2. uzupełn. i popr. Kleszczycki Antoni. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 266 s., il., 13.15 zł.) (польск).

28 К. Химия для VIII класса восьмилетней школы и IV класса гимназии. Милич (Kimija për klasën e VIII të shkollave tetëvtecare. Miliq Milenko. Prishtinë, «Mustafa Bakija», 1956, 134 str., ill.) (алб.)

29 К. Химия для VIII класса общеобразовательной школы. Изд. 3-е. Тртилек (Chemie pro osmý porstupný ročník všeobecně vzdělávacích škol 3. vyd. Trtílek Josef. Praha, SPN, 1956, 145, [26] s., il., 5,50 Kčs) (чеш.)

30 К. Химия для VIII класса. Тртилек. Перев. с чеш. (Chemia dla klasy ośmej. Trtílek Josef. (Z czesk.). Praha, SPN, 1956, 167, (25) s., il., 5, 50 Kčs) (польск.)

31 К. Химия для X класса общеобразовательной школы. Изд. 3-е. Бухар, Шорм (Chemie pro desátý postupný ročník všeobecně vzdělávacích škol. 3 vyd. Buchar Evžen, Šorm František), Praha, SPN, 1956, 155, (21) s., il., 8,80 Kčs) (чеш.)

32 К. Органическая химия. Учебник для II класса четырехгодичных хозяйственных школ. Изд. 2-е. Марушка, Вокалек (Orgnická chemie. Učební text pro 2. ročník hospodářských škol se čtyrletým studiem. Vyd. 2. Maruška Josef, Vokálek Josef. Praha, SPN, 1956, 171, [1] s., il., 6,20 Kčs) (чеш.)

33 К. Каталог диссертаций и академических изданий (Catalogue des thèses et écrits académiques. 1954, 15, № 71. Paris. Cercle libr., 1956, 383 p.) (франц.)

34 К. История естествознания. Литература, опубликованная в СССР (1948—1950). Сост. Старосельская-Никитина О. А., Красноухова О. В., Макарова В. И., Каминер Л. В., Пильщикова П. В., М., АН СССР, 1955, 395 стр., 20 р. 90 к.

См. также: Новые хим. элементы, обзор 640. Строение силикатов, правильные формулы 651. Терминология: ионный обмен 599. Номенклатура пестицидов 1453. История: вяжущие в-ва 1656; синтет. волокна 2703; учение о коррозии 3201; открытие канцерог. действия хим. соед. 3350; антикоагулянты 1048Бх. Институты: физ.-хим. константы 38; рез. пром-сть 2388; аминокислоты 2Бх. Конференции: кристаллография 287; реакции в тв. фазах 442; изотопы в катализе 448; электрохимия 508; макромолек. химия 1101; удобрения 1443; гербициды 1497; глины и технология глин 1562; битумы и каменноуг. дегти 1944; смазочн. материалы 1953; пластики 2497; лакокрас. произ-во 2630; анализ кож 3181; биохимия 1Бх; фармакология 1Бх, антибиотики 426Бх; эндокринология 947Бх. Стандартизация 1369. Организация лабораторий 1178, 3243. Уч. оборудование 1333. Уч. лит-ра: физ. химия 40; коллоид. химия 40; неорганич. химия 684—689; аналит. химия 1208, 1211; технич. неорганич. химия 1367; физ. химия силикатов 1560; произ-во кислорода 1763; хим. технол. текст. материалов 2236; синтет. каучук 2420; бум. произ-во 2697; пивовар. произ-во 2931; технология перераб. плодов и овощей 3129; проц. и аппар. хим. технологии 3138, 3291, 3292; зерноведение 3140; биологич. химия 1856Бх; физиологич. химия 1868Бх. Справ. лит-ра: углеводороды 791.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

35. Časopis pro mineralogii a geologii (Журнал минералогии и геологии) Českosl. společnost mineralogii a geol. ČSAV, Praha (чеш.)

Орган Чехословацкого о-ва минералогов и геологов при Чехословацкой АН. Выходит с 1956 г. (Сокращ. название в РЖ Časop. mineral. a geol.) Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

36. **Динамика диффузионных процессов. Доброхотов Н. Н.** В сб.: Вопр. произ-ва стали. Вып. 3. Киев. АН УССР, 1956, 3—53

Обзор. Библ. 60 назв. Е. Бабенков

37. **Развитие реологии. Хиран**(レオロジーの成長. 平井西夫）, 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 5, 209—215 (япон.)

Обзор. Библ. 47 назв. В. Штерн

38. **Отчет за 1955 г. Центрального института физико-химических констант. Смиттенберг** (Verslag over 1955 van de Strichting «Centraal Instituut voor Physisch Chemische Constanten». Smittenberg J.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 28, 541—543 (голл.)

---

39 К. **Итоги точных естественных наук. Том 29. Ред. Флюгге, Тренделенбург** (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Bd. 29, Hrsg. Flügge S., Trendelenburg F., Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1956, 397 S., ill.) (нем.)

Сборник содержит, в частности, статьи: Нёйерт (Neuert) — Ионизация и диссоциация газов и паров при электронном ударе и Крёгер (Krëger) — Неорганич. кристаллич. фосфоры. В. Штерн

40 К. **Основы физической и коллоидной химии. [Учебник для пед. ин-тов]. Балезин С. А., Парфенов Г. С.** М., Учпедгиз, 1956, 368 стр., илл., 8 р. 5 к.

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

41. **Изотопический сдвиг и распределение заряда в ядре. Рейнер** (Isotope shifts and nuclear charge distributions. Reiner A. S.), Physica, 1955, 21, № 10, 783—795 (англ.)

Дано общее выражение для изотопич. сдвига. Исследовано влияние неоднородности распределения ядерного заряда на изотопич. сдвиг. В сравнении с прежними трактовками получено уменьшение объемного смещения для равномерного распределения заряда. Приведены форм-факторы для различных классов распределения заряда, для смещения, зависящего от объема ядра, и смещения, вызванного изменением формы. Рассмотрен эффект сжимаемости ядра. Исследован случай Pb; сравнение с опытом приводит к равномерному распределению заряда с небольшими отклонениями плотности вблизи поверхности.

Перевод резюме автора

42. **Ядерный магнитный момент Ho^{165}. Бейкер, Блини** (The nuclear magnetic moment of holmium 165. Baker J. M., Bleaney B.), Proc. Phys. Soc., 1955, A68, № 11, 1090—1091 (англ.)

Исследовался парамагнитный резонансный спектр иона Ho^{3+} при т-ре 13° K в кристалле этилсульфата иттрия, содержащего около 1% этилсульфата гольмия. Когда ориентация кристалла соответствовала условию параллельности оси кристалла радиочастотному полю, наблюдалась сверхтонкая структура из восьми линий. Это подтверждает, что ядерный спин Ho^{165} равен $^7/_2$. Найдено, что ядерный магнитный момент Ho^{165} равен 3,2 ±0,17 яд. магнетона. А. А.

43. **Простая модель ядра Li^6 и реакции, идущие под действием нейтронов. Домбровский, Савицкий** (Simple model of the ^{6}Li nucleus and the neutron induced reactions on ^{6}Li. Dąbrowski Janusz, Sawicki Jerzy), Acta phys. polon., 1955, 14, № 4, 323—335 (англ.; рез. русс.)

Р-ции $Li^6(n,t)He^4$ и $Li^6(n,d)$ Не рассматриваются с помощью простой модели Li^6, с точки зрения кототорой Li^6 состоит из α-частицы и дейтрона. Предполагается, что обе р-ции имеют характер «срыва». На правдоподобие этой модели указывают как энергетич. соотношения, так и то, что значение магнитного момента Li^6 μ ≅ магнитному моменту дейтрона. Сечения вычисляются для обеих р-ций в борновском приближении.

Перевод резюме автора

44. **Исследование γ-излучения и рентгеновского излучения, испускаемого Ас. Буше, Михайлович, Рну, Тейак** (Étude des rayonnements γ et X émis par l'actinium. Bouchez R., Michalowicz A., Riou M., Teillac J.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 4, 344—345 (франц.)

Электромагнитное излучение, испускаемое Ас, изучалось с помощью люминесцентного спектрометра. Показано, что излучение с E 35,3±2,2 *кэв* следует приписать *K*-захвату La, присутствовавшего в источнике. Единственное излучение Ас имеет E 13 *кэв*. Приведена схема распада $Ac^{227} \rightarrow RAc^{227}$. Л. Г.

45. **Электрические мультипольные моменты в схеме *j,j*-связи. Лосон** (Electric multipole moments in *j — j* coupling. Lawson R. D.), Phys. Rev., 1955, 100, № 3, 845—846 (англ.)

Приводится метод, позволяющий без знания волновой функции данного состояния системы протонов вычислить квадрупольный момент этой системы. А. В.

46. **Магнитные моменты легких ядер. Висневский** (Moments magnétiques des noyaux legers. Wiśniewski F. J.), Nuovo cimento, 1955, 2, № 2, 323—326 (франц.)

В основу расчета магнитных моментов легких ядер положено представление о ядре как о твердом теле с фиксированной осью вращения и четыре гипотезы: 1) полный магнитный момент ядра равен сумме моментов нуклонов, входящих в состав ядра, и магнитного ядра, 2) все эти моменты лежат на одной оси, 3) полный магнитный момент четного числа нуклонов одной природы равен нулю; 4) полный магнитный момент нечетного числа нуклонов одной природы равен магнитному моменту одного нуклона. На основании этих гипотез вычисляются значения моментов для ряда ядер, хорошо совпадающие с эксперим. значениями. По мнению автора, по этим же ф-лам можно вычислять моменты и для более тяжелых ядер. Л. Соболев

47. **Ядерные спины и магнитные моменты Dy^{161}, Dy^{163}, Yb^{171}, Yb^{173}. Кук, Парк** (Nuclear spins and magnetic moments of ^{161}Dy, ^{163}Dy, ^{171}Yb, and ^{173}Yb. Cooke A. H., Park J. G.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 3, 282—283 (англ.)

Изучался парамагнитный резонанс Dy и Yb. Найдены сверхтонкие структуры, связанные с ядерными моментами нечетных изотопов, и соответствующие ядерные спины. Для Dy^{161} и Dy^{163} ядерные моменты найдены равными соответственно: 0,38 ± 0,05 и 0,53±0,05 μ яд. Спектры Dy^{161} и Dy^{163} состояли из трех линий, соответствующих спинам $^5/_2$. Спектры Yb^{171} и Yb^{173} соответствуют спинам $^1/_2$ и $^5/_2$. Магнитные моменты для Yb^{171} и Yb^{173} равны 0,43 ± 0,05 и 0,06 ± 0,05 μ яд соответственно. Г. Соколик

48. **Z-зависимость для тормозного излучения. Барбер, Берман, Браун, Джордж** (Z-depen-

dence of bremsstrahlung. Barber W. C., Berman A. I., Brown K. L., George W. D.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 59—61 (англ.)

Проверялось наличие отклонения от теории тормозного излучения Бете, Гейтлера для элементов с большим Z. Измерена относительная интенсивность тормозного излучения, образуемого электронами 24 и 34 *Мэв* Cu, Ta, Pb и U. Результаты согласуются с отклонением от теоретич. значений для сечений тормозного излучения на $(1,54 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} Z^2$ и $(1,38 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} Z^2 \%$ для электронов с E 24 и 34 *Мэв* соответственно. В. Х.

См. также: Радиоактивные изотопы 300, 303, 304, 316, 307, 319.

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

49. **Определение оператора Шредингера H для атома водорода. Кольме** (Définition de l'opérateur H de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Colmez Jean), Ann. scient. École norm. supér., 1955, **72**, № 2, 111—149 (франц.)

Рассмотрен вопрос об определении оператора Шредингера $H = \Delta + {}^1/r$. В первой части работы исследовано и строго решено ур-ние Шредингера $(\Delta + {}^1/r)\Psi = \lambda\Psi$ (1) при условии, что H определяется на множество функций, обладающих непрерывными вторыми производными во всем пространстве R^3 (за исключением, может быть, начала координат). В результате исследования оказалось, что оператор H в этом определении (обычно приводимых в физ. литературе) не является эрмитовским. Во второй части работы дается новое определение оператора H, обеспечивающее ему эрмитовость. Оператор H определяется на множестве функции $\Psi \in H_R^3$, если $\Delta\Psi + \Psi/r$ является функцией квадратично интегрируемой. Собственные функции и собственные значения так определенного оператора остаются обычными, хорошо известными в квантовой механике. Р. Ф.

50. **Расчет основного уровня атома с тремя электронами методом теории возмущений. Кеслер** (Calcul du niveau fondamental de l'atome à trois électrons par la méthode des perturbations. Kessler Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 350—352 (франц.)

Вычисляется основной энергетич. уровень трехэлектронного атома методом возмущений. В качестве возмущения взят потенциал взаимодействия между отдельными электронами $V = {}^1/r_{12} + {}^1/r_{13} + {}^1/r_{23}$ (в ат. ед.), а в качестве функций нулевого приближения использованы линейные комбинации тройных произведений водородоподобных функций. Расчет производится во втором приближении, причем учитывается возмущающее действие лишь первых пяти возбужденных уровней: $1s^2ns$ ($n = 3,4,5,6,7$). Рассчитаны основные уровни Li, Be^+, B^{2+}, C^{3+}. Сравнение полученных результатов с эксперим. показывает удовлетворительное совпадение. Р. Ф.

51. **Расчет уровня атома с четырьмя электронами методом теории возмущений. Кеслер** (Calcul du niveau fondamental de l'atome à quatre électrons par la méthode des perturbations. Kessler Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 742—744 (франц.)

Производится расчет основного уровня, принадлежащего электронной конфигурации $1s^22s^2$, с учетом возмущающего влияния электростатич. взаимодействия электронов $V = \sum_{i=1,j>i}^4 {}^1/r_{ij}$ (в атомных единицах). Трудности в расчете возникают вследствие того, что возбужденный уровень $1s^22p^2\,{}^1S$ взаимодействует с основным, и это взаимодействие приводит к расходимости поправок второго приближения. Поэтому автор разлагает функцию V в ряд по полиномам Лежандра: $V = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{i=1,j>i}^4 \left[(r_p^{i,j})^\lambda/(r_g^{i,j})^{\lambda+1}\right] P_\lambda(\cos\vartheta_{ij})$, и отбрасывает член с $\lambda = 1$, приводящий к вышеуказанной расходимости, считая, что он мал по сравнению с остальными. Найдены численные значения энергетич. поправок во втором приближении для основного терма конфигурации $1s^22s^2$ в случае атомов Be, B^+, C^{2+}, удовлетворительно согласующиеся с опытными данными. Р. Ф.

52. **Применение метода неполного разделения переменных к атомам типа гелия. Батарунас, Кавецкис, Юцис** (Nepilno kintamųjų atskyrimo metodo taikymas helio tipo atomų atveju. Batarūnas J., Kaveckis V., Jucys A.), Darbai Fizikos-techn. inst. Lietuvos TSR Mokslų Akad., Тр. Физ.-техн. ин-та АН ЛитССР, 1955, **1**, 25—33 (лит.; рез. русс.)

Работа посвящена применению метода неполного разделения переменных, теория которого дана В. А. Фоком, М. П. Веселовым и М. И. Петрашень (Ж. эксперим. и теор. физики, 1940, **10**, 723), к основной конфигурации атомов типа гелия при помощи численных волновых функций самосогласованного поля. Численные вычисления проведены при помощи решений ур-ния самосогласованного поля. Результаты для шести атомов (ионов) типа гелия, начиная с H^- и кончая C^{4+}, приводятся в таблице. Из резюме авторов

53. **Терм $1s^22s2p3s\,{}^4P^0$ первого спектра бора. Берк, Мак** (The term $1s^22s2p3s\,{}^4P^0$ in first spectrum of boron. Burke Edward W., Jr, Mack J. E.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 2, 100 (англ.)

Исследованы спектры B I и B III. Показано, что три из четырех линий дугового спектра бора в области 48 365 *см*$^{-1}$, возникающих при переходе $1s^22s^22p^2\,{}^4P - 1s^22s2p3s^4\,P^0$, являются сложными и промерены обе компоненты пары 48 364 *см*$^{-1}$. Отнесение линий к указанному переходу было проверено экстраполяцией по изоэлектронному ряду от F V через C II до B I. Значения длин волн получены при помощи сравнения с линиями спектра B III, установленными по стандартам в спектре железа. Идентифицированы следующие новые уровни B I: $1s^22s2p3s\,{}^4P^0_{1/2} = 77\,168 + x$; $1s^22s2p3s\,{}^4P^0_{3/2} = 77\,175 + x$ и $1s^22s2p3s^4\,P^0_{5/2} = 77\,187 + x^{-1}$, где x указывает, что место квартетных термов не определено по отношению к дублетам. Э. Тетерин

54. **Двухконфигурационное приближение в случае атомов типа азота. Левинсон И. Б., Болотин А. Б., Левин Л. И.,** Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat., fiz. ir chem. mokslų ser.; Уч. зап. Вильнюсск. ун-та. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **5**, 49—55 (рез. лит.)

Приведены значения параметров аналитич. одноэлектронных волновых функций для атомов N, O^+, F^{2+}, Ne^{3+} в конфигурациях $1s^22s^22p^3$, $1s^22s2p^4$, $1s^22p^5$. Определена поправка к энергии на двухконфигурационное приближение $1s^22s^22p^3 - 1s^22p^5$ для всех вышеупомянутых атомов. Полученные теоретич. значения энергии сравнены с опытными данными. Определены полные силы диполей и вероятности переходов $1s^22s2p^4 - 1s^22s^22p^3$ как в одно-, так и двухконфигурационном приближениях. Получено общее выражение для полной силы диполя в двухконфигурационном приближении через радиальные интегралы в случае переходов между s- и p-оболочками. Резюме автора

55. **Собственные функции и энергия электронов атома Ag с учетом обмена электронами. Гашпар, Молнар-Иванечко** (Die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der Elektronen des Ag-Atoms mit Elektronenaustausch. Gáspár R., Molnár-Ivanecsko K.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, **6**, № 1, 105—118 (нем.; рез. русс.)

Определяются собственные функции и энергии электронов атома Ag при помощи универсальной потенциальной функции. Так как универсальная потенциальная функция, взятая за основу, содержит в себе и энергию обмена, следовательно, собственные функции очень удобны для определения атомных свойств. С применением этого потенциала вычислялась диамагнитная восприимчивость иона Ag^+ ($-30,721 \cdot 10^{-6}$ *см*^{3} *моль*$^{-1}$). Получено довольно хорошее совпадение с эмпирич. значениями ($-24,10 \cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*моль*$^{-1}$). Резюме автора

56. Замечания о современном состоянии теории электронной оболочки. Додель (Note sur l'état actuel de la théorie bu cortège électronigue. Daudel R.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 503—508 (франц.; рез. англ.)

Кратко описываются методы расчета атомных волновых функций и энергетич. уровней. На примере атома поясняется смысл предложенной ранее (Lennard Jones, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1024) функции, введение которой позволяет приписать обменным членам смысл энергии корреляции положения электронов. Подчеркивая неоднозначность величины обменной энергии, автор предпочитает назвать ее энергией корреляции Паули. Излагая свои прежние работы, автор из соображений, что в сложной системе волновые функции одноэлектронных состояний φ_k нельзя приписывать отдельным частицам, предлагает, во избежание недоразумений, называть φ_k орбиталями; разъясняет введенное им понятие «ложи» — объема, в котором вероятность встретить один, и только один электрон максимальна; приводит вычисленные для He размеры и энергию таких лож. По мнению автора, понятие лож (вместо K, L и т. д. оболочек) дает лучшее, более наглядное, более четкое физическое понимание явлений без нарушения точного и строгого смысла принципов квантовой механики. Р. Ф.

57. Замечания о строении оболочки и ядра атомов. **Додель, Одьо, Брион** (Remarques sur l'organisation du cortège et du noyau des atomes. Daudel R., Odiot S., Brion H.), J. phys. et radium.,1954, **15**, № 12, 804—809 (франц.)

Обсуждаются недостатки, имеющиеся в обычном квантовомеханич. определении понятия слоя как для электронной оболочки атома, так и для протонно-нейтронной системы ядра. К главнейшим из них, по мнению автора, относятся: использование при определении приближенной (а не точной) волновой функции, противоречивость одновременного введения индивидуальных квантовых чисел и принципа неразличимости частиц, пренебрежение корреляцией между положениями частиц, связанной с их кулоновским (или ядерным) взаимодействием. Приводится новое, более строгое определение понятия слоя, свободное от вышеупомянутых недостатков. Получены некоторые данные о локализации частиц в оболочках атомов и ядрах, позволяющие представить, исходя из геометрич. моделей, результаты квантовой механики без ущерба для ее принципов. Р. Ф.

58. Эмиссионная спектроскопия при температуре жидкого гелия. **Хершберг** (Emission spectroscopy at liquid helium temperature. Hirschberg Joseph G.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1898—1899 (англ.)

Для исследования спектра гелия использовалась разрядная трубка с полным катодом, изготовленная из стекла и ковара, погруженная в жидкий гелий. Спектр, полученный с помощью интерферометра Фабри-Перо и 7,4-*м* диффракционной решетки, регистрировался фотоумножителем. Обнаружено, что в этом случае допплеровское уширение линии He II 4686 A заметно меньше, чем при охлаждении разрядной трубки жидким воздухом. Удалось почти полностью разрешить пару $3s_{1/2}-4p_{1/2}$ и $3p_{1/2}-4s_{1/2}$ и частично разрешить пару $3s_{1/2}-4p_{3/2}$ и $3p_{1/2}-4d_{3/2}$. Предполагается, что при использовании гелия в качестве газа-носителя разряда в этих условиях могут быть получены и спектры других элементов. Э. Тетерин

59. Роль внешней среды при возбуждении атомных спектров в дуговом разряде. Мочалов К. Н., Рафф Е. Л., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 3, 505—510

В связи с зависимостью т-ры столба дуги от величины эффективного ионизационного потенциала среды, заполняющей разрядный промежуток, а также сравнительно малой конц-ией паров в-ва электродов в газе дуги указывается на большое значение внешней атмосферы на процессы, приводящие к возбуждению спектра электродов. Исследованы изменения в спектрах Al, Be, V, Fe, Ca, Co, Si, Li, Mg, Mn, Cu, Ni, Ti, Cr, Zn при замене воздуха гелием. При этом усиливаются ионные и ослабляются атомные линии в спектрах этих элементов. Указано, что замена воздуха другими газами с более низкими ионизационными потенциалами должна сопровождаться усилением атомных и ослаблением ионных линий. Это предположение подтверждено исследованием спектра дуги между железным и графитовым электродами в токе аргона и в парах иода. Указано, что внешняя среда также специфически изменяет летучесть в-ва электродов, что может изменить соотношение конц-ий компоненетов пробы в зоне разряда. Э. Тетерин

60. Интерференционные измерения длин волн линий неона в инфракрасной области спектра. **Салливан** (Interference measurements in the infrared spectrum of neon. Sullivan Seraphin A.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 12, 1031—1032 (англ.)

Вновь измерены длины волн 23 линий спектра Ne в области 7059—8865 A. Длины волн установлены сравнением со стандартными длинами волн Ne в желто-красной области спектра. Измерения проводились при помощи интерферометра Фабри-Перо с прокладками шириной 3,75; 7,45; 10; 15 и 25 *мм*, скрещенного с большим кварцевым спектрографом Литтрова. Данные получены на основании 43 спектрограмм. Сравнение с ранее опубликованными величинами (Meggers W., Humphreys C., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1934, **13**, 303; Burns, Adams, Longwell, J. Opt. Soc., America, 1950, **40**, 439) показывает хорошее согласие трех независимых серий измерений. Точность измерений при рассмотрении всех данных составляет одну пятнадцатимиллионную. Благодаря весьма хорошей воспроизводимости спектра неона в указанной области, его можно использовать в качестве вторичных стандартов длин волн. Э. Тетерин

61. Новые линии в спектре стронция. Певцов Г. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 66

В полученных с помощью автоколимационного кварцевого спектрографа Е-492 спектрах солей стронция, возбуждавшихся в дуге переменного тока, обнаружены две новые линии λ 2756,7 и λ2680,0 A. Проверка (съемка спектров солей стронция после нескольких последовательных перекристаллизаций), а также исследование спектров различных образцов целестина ($SrSO_4$) показала, что эти линии, по-видимому, принадлежат спектру стронция. Линия Sr 2756,7 Å была использована как линия сравнения для определения магния (по линии Mg II 2802,695 A) в солях стронция. Э. Тетерин

62. Искровой спектр молибдена в крайнем ультрафиолете. Основные квинтеты Mo III. Рико (El espectro de chispa del molibdeno en el extremo ultravioleta. Los quintetes fundamentales del Mo III.

R i c o F. R.), An. Real soc. española fís. y quím, 1954, **A50**, № 9—10, 185—200 (исп.; рез. англ.)

В области 2200—3200 А сфотографирован искровой спектр молибдена при напряжении искры 15 000 *в*. Вид спектральных линий, относящихся к высшим ионизированным состояниям Mo (III, IV и т. д.), специфич.: линии уширены от центра к электродам. Пользуясь этим критерием, опознана серия из 37 линий Mo III, а также соответствующие им электронные конфигурации: $4d^35s$ и $4d^35p$. Приводятся таблицы длин волн, интенсивностей и переходов линий Mo III.

А. Мицкевич

63. **Структура спектра Nb II в крайнем ультрафиолете. И г л е с и а с** (Estructura del espectro del NbII en el ultravioleta extremo. I g l e s i a s L a u r a), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **A50**, № 7—8, 135—144 (исп.; рез. англ.)

В области 1579—2211 А сфотографирован искровой спектр ниобия. Измерены 330 новых линий NbII, большинство из которых относятся к электронной конфигурации $4d^25s5p$. Приводится таблица длин волн, интенсивностей и переходов для линий NbII.

А. Мицкевич

См. также: Расчет многоэлектронных систем 66. Изотопия 41.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор *М. Е. Дяткина*

64. **Успехи структурной химии. С и м а н о у т и** (構造化學. 島内武彦), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 6—10 (япон.)

Обзор. Библ. 47 назв.

65. **Неравенства для молекулярных интегралов. У э й н м а н** (Inequalities for molecular integrals. W e i n m a n n A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1197—1199 (англ.)

Установлены верхние границы для интегралов $I = \int \Phi(\mathbf{r}_1)(^1/r_{12})\,d\tau_1$ и $J = \int \Phi(\mathbf{r}_1)(^1/r_{12})\,\Psi(\mathbf{r}_2)\,d\tau_1 d\tau_2$. В случае, когда волновая функция строится из одноэлектронных орбит, функции Φ и Ψ имеют вид: $\Phi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})$; $\Psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})$, где функции $\varphi_1, \varphi_2, \psi_1$ и ψ_2 относятся к четырем центрам A, B, C и D, среди которых могут быть совпадающие. Доказаны неравенства: $|I| \leqslant [2\pi\ \mathrm{Max}\,|\Phi| + \int|\Phi(\mathbf{r})|\,d\tau]$ (1), $|J| \leqslant [2\pi\ \mathrm{Max}\,|\Phi| + \int|\Phi(\mathbf{r})|\,d\tau]\cdot\int|\Psi(\mathbf{r})|\,d\tau$ (2). Отсюда следует неравенство: $|I|$ и $|J| \leqslant [2\pi\ \mathrm{Max}\,|\varphi_1|\ \mathrm{Max}\,|\varphi_2| + 1]$ (3). При использовании (2) вычислена верхняя граница двухцентрового обменного интеграла с водородными 1 *s*-функциями. В широком интервале межъядерных расстояний, вычисленная граница в среднем в 3—4 раза превышает точное значение интеграла.

Т. Ребане

66. **Выражение электронных волновых функций молекул через волновые функции «объединенного атома» Ч ж э н ь Д я н ь - ц з и** (Expansion of electronic wave functions of molecules in terms of «united-atom» wave functions. T i e n C h i C h e n), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2200—2201 (англ.)

Излагается схема приближенного метода расчета электронного состояния двухатомных молекул, основанная на разложении электронной волновой функции молекулы в ряд по волновым функциям «объединенного атома». Считая невозмущенным гамильтонианом гамильтониан «объединенного атома», можно собственные значения его положить равными спектроскопич. значениям термов соотв. атома (или иона), Число электронов в «объединенном атоме» равняется числу электронов в молекуле, а заряд ядра «объединенного атома» не обязан равняться сумме зарядов ядер в молекуле. Так, для H_2 наилучшим гамильтонианом нулевого приближения является гамильтониан иона H^-, а не атома He. Однако свобода выбора «наилучшего» заряда ядра «объединенного атома» ограничена имеющимися эксперим. данными. Матричные элементы возмущения (возмущение = гамильтониан молекулы минус гамильтониан объединенного атома) следует вычислить с соответств. приближенными атомными волновыми функциями (Хартри — Фока, Морзе — Юнга — Гурвица или Слейтера).

Т. Ребане

67. **Статистический метод и химическая связь в молекулах. К о л о с** (Statistical method and molecular binding. K o ł o s W ł o d z i m i e r z), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1052 (англ.) **Поправка Вейцзекера на неоднородность в статистической модели молекулы. К о л о с** (Die Weizsäckersche Inhomogenitätskorrektion in dem statistischen Molekülmodell. K o ł o s W.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, **6**, № 1, 133—141 (нем.; рез. русс.) **О поправке Вейцзекера в статистической теории строения молекулы. К о л о с В.**, Бюлл. Польской АН, 1956, Отд. III, **4**, № 3, 143—145

Изучается влияние поправки Вейцзекера (Weizsäcker C. F., Z. Phys., 1935, **96**, 431) на энергию взаимодействия двух атомов азота, вычисленную по статистич. методу. Для нахождения электронной плотности используется пробная функция с двумя варьируемыми параметрами. Расчет приводит к отталкиванию между атомами азота, однако учет поправки Вейцзекера уменьшает энергию отталкивания с 12,0 до 4,4 ат. ед. Поэтому можно ожидать, что в случае более точной электронной плотности (в высших приближениях) расчет приводит к хим. связи между атомами азота. В этой связи следует проверить утверждение Шелдона (РЖХим, 1956, 45989) о невозможности описания хим. связи по статистич. методу (это утверждение делалось без учета поправки Вейцзекера).

Т. Ребане

68. **Теория химической валентности по методу молекулярных орбит. XIX. Функция плотности заряда. XX. Энергия в высших приближениях. М а н н и н г** (The molecular orbital theory of chemical valency. XIX. The charge density function. XX. The energy in higher approximations. M a n n i n g P. P.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 415—423, 424—428 (англ.)

XIX. Исследуются трансформационные свойства плотности электронного заряда по отношению к унитарным преобразованиям молекулярных орбит. Дано приложение к сопряженным молекулам, в частности к объяснению соотношения между длиной и порядком связи. Показано, что диагональные элементы матрицы плотности электронного заряда колеблются вокруг некоторого среднего значения. Отклонения от этого среднего значения представляют собой разность числа электронов с различным спином и переход заряда с одних орбит на другие.

XX. Выводятся ур-ния, которыми удовлетворяют оптимальные одноэлектронные орбиты в случае, когда волновая функция строится в виде линейной комбинации нескольких определителей. Получено и исследовано соответствующее выражение для электронной энергии молекулы. Показано, что энергия связи в случае не сильно полярных несопряженных молекул приблизительно аддитивна и что в случае сопряженных молекул аддитивность отсутствует. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 74122

Т. Ребане

69. **Анализ электронной плотности молекулярных волновых функций в методе ЛКАО — МО. IV. Связь и разрыхление в теориях ЛКАО и валентных связей. М а л л и к е н** (Electronic population analysis on

LCAO — MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence — bond theories. Mulliken R. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2343—2346 (англ.)

Показывается, что существует практически одно-однозначное соответствие между положительной (связывающей) или отрицательной (разрыхляющей) заселенностью связи в теории ЛКАО и обменным притяжением или отталкиванием в теории валентных схем. Отталкивание несвязанных атомов в теории валентных схем соответствует отрицательной заселенности между теми же атомами в теории валентных схем. Рассматриваются примеры, в частности молекула N_2, с учетом и без учета *sp*-гибридизации атомных орбит. Сопоставлены заселенности связей в 1,3-бутадиене, вычисленные по методу ЛКАО с учетом и без учета сопряжения. Проводится качеств. сравнение с теорией валентных схем. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 70888. Т. Ребане

70. Дипольный момент молекулы NF_3. Масима (Dipole moment of NF_3. Mashima M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 489 (англ.)

В приближении метода валентных схем, при пренебрежении ионным характером связи N — F, произведен расчет дипольного момента μ молекулы NF_3 со слейтеровскими атомными функциями. Степень *sp*-гибридизации атома N определена из геометрии молекулы в 17,4% *s*-характера. Для вычисления используется ур-ние $\mu = \mu_l + 3\cos\beta\,(\mu_l' + \mu_{N-F})$, где μ_l и μ_l' — моменты, обусловленные неподеленными парами N и F. Найдена зависимость μ от параметра *a*, характеризующего степень *sp*-гибридизации связывающей орбиты атома F: $\Psi_F = a\Phi(2s) + (1-a^2)^{1/2}\,\Phi(2p\sigma)$. Для чистой *p*-орбиты ($a = 0$), $\mu = 2{,}08\ D\ (N^-F^+)$. Наблюдаемое значение $\mu = 0{,}234\ (N^+F^-)$ близко к максим. вычисленному значению дипольного момента с тем же направлением. $\mu = 0{,}236\ D\ (N^+F^-)$. Последнее соответствует значению $a = 0{,}732$. Таким образом, для вычисления дипольного момента NF_3 можно пользоваться простым представлением о гибридизации атомных орбит, определяя состояние гибридизации центрального атома из геометрии молекулы. Т. Ребане

71. Вращательный магнитный момент и диамагнитная восприимчивость метана. Уэлтнер (Rotational magnetic moment and diamegnetic susceptibility of methane. Weltner William, Jr), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 918 (англ.)

Вычислен вклад высокочастотного члена (ВЧЧ) в диамагнитную восприимчивость молекулы метана. Используется выражение ВЧЧ через вращательный магнитный момент молекулы (Eshbach J. R., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., 1952, 85, 24). Диагональный член гиромагнитного тензора молекулы метана определяется по радиоспектроскопич. данным для молекулы $CH_3—C\equiv C—D$. Вычисленное значение ВЧЧ составляет $9{,}3\cdot10^{-6}$ CGSM. Эксперим. значение полной диамагнитной восприимчивости молекулы метана равно $\sim12{,}2\cdot10^{-6}$ CGSM. Таким образом, «экспериментальное» значение прецессионного диамагнетизма CH_4 составляет $-21{,}5\cdot10^{-6}$ CGSM. ВЧЧ составляет $\sim$ 40% от прецессионного диамагнетизма. Значения прецессионного диамагнетизма, вычисленные ранее ($-33{,}2\cdot10^{-6}$ CGSM по методу самосогласованного поля; $-26{,}6\cdot10^{-6}$ CGSM по методу ЛКАО; $-27{,}7\cdot10^{-6}$ CGSM по методу валентных связей), являются более точными, чем считалось до сего времени. Т. Ребане

72. Исправление к статье. Расчет дипольного момента связи C — H в метане методом Томаса — Ферми. Глейзер, Рейсс (Erratum. Glazer Herbert, Reiss Howard), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 174 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 121.

73. Молекулярные диаграммы изомерных молекул гексатриена. Фернандес-Алонсо (Diagramas moleculares de los isomeros del hexatrieno. Fernández Alonso J. I.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 12, 949—956 (исп.; рез. англ.)

Для шести конфигураций гексатриена методом МО вычислена энергия основного состояния и получены молекулярные диаграммы в предположении копланарности молекул и величины угла ∠CCC 124°. Для *транс-цис-цис*-конфигурации (**I**) заряды атомов C равны (от конца молекулы): 1,0515, 0,9631, 0,9872; индексы связей C—C имеют значения: 0,8975, 0,4309, 0,8281 (*транс*-конфигурация по отношению к центральной двойной связи и *цис*-конфигурация по отношению к ординарным связям). Для *транс-транс-транс*-конфигурации (**II**) найдены заряды: 1,0562, 0,9575, 0,9862 и индексы связи: 0,8940, 0,4389, 0,8205; для *транс-транс-цис* **III** соответственно: 1,0359, 0,9654, 0,9914, 0,9941, 0,9606, 1,0527 и 0.8939, 0,4400, 0,8249, 0,4283, 0,8991; для *цис-транс-транс* (**IV**): 1,0371, 0,9645, 0,9983 и 0,8968, 0,4361, 0,8213; для *цис-цис-цис* (**V**): 1,0305, 0,9757, 0,9938 и 0,8465, 0,4999, 0,7883: для *цис-цис-транс* (**VI**): 1,0625, 0,9497, 0,9768, 1,0162, 0,9711, 1,0238 и 0,9013, 0,3973, 0,8322, 0,4593, 0,8954. Две конфигурации **VI** и **V** не могут быть копланарными в силу отталкивания атомов H. Найдены следующие значения полных обменных энергий π электронов и энергий *N—V*, переходов (в β): **I** 6,5915 и 0,9034; **II** 6,6358 и 0,9558; **III** 6,6123,—; **IV** 6,6301, 0,9588; **V** 6,7808 и 1,2235; **VI** 6,6081. Е. Никитин

74. Применение метода молекулярных орбит к изучению ряда свойств термохромных пираноспиранов. Блок-Шоде, Масс (Application de la méthode des orbitales moléculaires a l'étude de quelques propriétés des pyranospiranes thermochromes. Bloch-Chaudé Odile, m-me, Masse Jean-Léon), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 625—628 (франц.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1954, 49386). Сдвиг полосы поглощения, соответствующей переходу **I**—**II** в коротковолновую часть спектра, с ростом полярности р-рителя, объясняется тем, что понижение энергетич. уровней при растворении молекулы в полярном р-рителе в состоянии **I** сильнее, чем в **II**. Поскольку при переходе от **I** к **II** уменьшаются заряды атомов 6 и 15, переход от X=O к X = $N(CH_3)$ увеличивает устойчивость формы **I** спирановой молекулы, так как N является более сильным донором электронов. Последнее обстоятельство играет большую роль в стабилизации формы **I** и несущественно для **I**, в которой две части молекулы находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях и практически независимы друг от друга. Этим объясняется усиление интенсивности окраски р-ра при переходе от X = O к X = $N(CH_3)$, поскольку за окраску ответственны молекулы **I**. Отношение длин волн, соответствующих первому электронному переходу соединений CO и NCH_3: $\lambda_0/\lambda_N = 1{,}05$. Действительно, при переходе от O к CH_3 полоса поглощения красителя сдвигается в коротковолновую область. Э. Бютнер

75. О поглощении соединений ряда трифенилметана. Миясака (トリフエニールメタン系色素の吸收について.宮坂亂吉), 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayasi Inst. Phys. Res., 1955, 5, № 3, 144—150 (япон.; рез. англ.)

Методы расчета энергии больших молекул красителей обсуждаются с полуэмпирич. точки зрения. Полученные результаты показывают, что изменения кулоновского ($\Delta\alpha$) и резонансного ($\Delta\beta$) интегралов различных атомов C изменяют величину поглощаемой энергии менее чем на 4 *ккал*, т. е. 10%, в то время как измене-

ния кулоновских интегралов гетероатомов по сравнению с атомами С вызывают изменение на 40—50% от общей величины поглощаемой энергии, т. е. на 23—27 *ккал.*

Резюме автора

76. **Металлическая модель молекулы. Фронцковяк** (Model metaliczny drobiny. Frąckowiak Danuta), Postępy fiz., 1956, **7**, № 3, 155—181 (польск.)

Обзор. Библ. 33 назв.

77. **Индуктивный эффект. Су Ци-сюнь** (誘導效應. 蘇企洵), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 196, № 6, 25—33 (кит.)

Обзор.

78. **Применение масс-спектрометрических потенциалов появления для термохимических расчетов. I. Соотношения соответствия для метана и его замещенных и теплота образования CH_3F. II. Хлорфторметаны и энергия диссоциации F_2. Маргрейв** (Use of mass spectrometric appearance potentials in thermochemical calculations. I. Consistency relationships for methane and substituted methanes, and the heat of formation of CH_3F. II. Chlorofluoromethanes and the dissociation energy of fluorine. Margrave John L.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 475—476, 476—477 (англ.)

I. Предложен новый метод использования данных по потенциалам появления A для термохимич. расчетов. Сущность его заключается в сравнении A_i одного и того же иона, образующегося из двух родственных соединений, напр. CH_3^+ из CH_3X' и CH_3X'', где X' и X'' — произвольные замещающие группы. Поскольку $A'(CH_3^+) \geqslant \Delta H_{(обр.)}(CH_3) + I(CH_3) + \Delta H_{(обр.)}(X') - \Delta H_{(обр.)}(CH_3X')$, то для CH_3X' и CH_3X'' имеет место соотношение: $\Delta A = A' - A'' \leqslant \Delta H_{(обр.)}(CH_3X'') + \Delta H_{(обр.)}(X') - \Delta H_{(обр.)}(CH_3X') - \Delta H_{(обр.)}(X'')$, характеризующее р-цию $CH_3X' + X'' \rightarrow CH_3X'' + X'$. Данный метод, названный автором методом разностей, позволяет исключить систематич. ошибки в данных по потенциалам появления, которые для родственных молекул имеют одинаковый порядок. Проверка метода по имеющимся в литературе данным для термохимии р-ций типа $CH_3X' + X'' \rightarrow CH_3X'' + X'$ дала удовлетворительные результаты.

II. Предложенный выше метод разностей применен для оценки энергии диссоциации F_2 из масс-спектрометрических потенциалов появления различных ионов из молекул хлорфторметанов, напр., по соотношению $\Delta A = A_1 - A_2 \leqslant \Delta H = \Delta H_{(обр.)}(CF_3Cl) + \Delta H_{(обр.)}(F) - \Delta H_{(обр.)}(CF_4) - \Delta H_{(обр.)}(Cl)$, с использованием известных значений $D(Cl_2) = 58{,}02$ *ккал / моль* и теплот образования различных хлорфторметанов. Вычисление значения $D(F_2)$ из разных пар молекул колеблются в значительных пределах (от 34 до 180 *ккал / моль*), большинство которых превышает значение $D(F_2) = 37$ *ккал / моль*, полученное ранее. Указывается на целый ряд причин, объясняющих разброс полученных данных.

В. Алексанян

79. **Термохимия органических соединений фосфора. Часть II. Образование эфиров и анилидов из галоидных соединений и сожжение анилидов. Нил, Вильямс, Мурс** (The thermochemistry of organic phosphorus compounds. Part II. Ester and anilide formation from halides, and combustion of the anilides. Neale E., Williams L. T. D., Moores V. T.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 422—427 (англ.)

Описанным ранее методом (Сообщение I см. РЖХим, 1956, 74343) определены при 22—23° тепловые эффекты следующих р-ций (в *ккал / моль*): PCl_3 (жидк.) (**I**) + 3ROH (р-р) + $3C_6H_5N(CH_3)_2$(**II**)(р-р) = $P(OR)_3$(р-р) + $3C_6H_5N(CH_3)_2$, HCl (тв) (**III**) р-ритель циклогексан (**IV**), ΔH равно —90,4 и —90,8, если R соответственно C_2H_5 (**V**) и *изо*-C_3H_7 (**VI**); **III** (тв.) + NaOH (0,2 н. р-р) = **II** (жидк.) + NaCl (р-р) + H_2O (жидк.); $\Delta H = -5{,}8$. Определены также ΔH растворения в **IV**: **II** + 1,7; ROH + 4,7 и + 4,2, а $P(OR)_3$ + 1,5 и + 0,8, если R = **V** и **VI** соответственно. Для р-ции $RPOCl_2$ + + 2R'OH (р-р) + $2(C_2H_5)_3N$ (**VII**) (р-р) = $RPO(OR')_2$ (р-р) + $2(C_2H_5)_3N$, HCl (**VIII**) (тв.) в диоксане (**IX**) $\Delta H = -89{,}3$ и —93,5, если R = CH_3 (**X**), а R' = **V** или R = **V**, а R' = **VI** соответственно. ΔH растворения в **IX**: **VII** + 1,0; ROH + 1,5 и +1.6, если R = **V** и **VI** и $RPO(OR')_2$ + 0,6 и + 0,4, если R = **X** и **V**, а R' = **V** и **VI** соответственно. ΔH р-ции $RPOCl_2 + 4C_6H_5NH_2$ (**XI**) (р-р) = $RPO(NC_6H_5)_2$ (тв.) + $2C_6H_5NH_2$, HCl (тв.) (**XII**), р-ритель **IV**, составляет —71,8 и —72,7 при R = **X** и **V**; для **XII** + NaOH (0,2 н. р-р) = **XI** + NaCl (р-р) + + H_2O (жидк.). $\Delta H = -3{,}2$, ΔH растворения CH_3POCl_2 в бензоле и **XI** в **IV** равны + 3,6 и + 3,8. Определены ΔH сгорания $RPO(NHC_6H_5)_2$, равные — 1855 и 2014,3, при R = **X** и **V** соответственно. Из приведенных данных вычислены следующие $\Delta H^0_{(обр.)}$: $P(OR)_3$ (жидк.) —203,5 ± 2,0 и 235,0 ± 2,0 при R = **V** и **VI**; $RPO(NHC_6H_5)_2$ (крист.) —86,6 и —89,6 и $RPOCl_2$ (крист.) —148,8 и —147,3 при R = **X** и **V**, а также $\Delta H^0_{(обр.)}$ CH_3POCl_2 (крист.) — $\Delta H^0_{(обр.)}$ $CH_3PO(OC_2H_5)_2$ (жидк.) = +97,1 ± 2,0 и $\Delta H^0_{(обр.)}$ $C_2H_5POCl_2$ (жидк.) — — $\Delta H^0_{(обр.)}$ $C_2H_5PO(OC_3H_7$-*изо*$)_2$ = +121,1 ± 2,0. Вычислены средние энергии связи $\overline{D}$(P — OR) в эфирах 3-валентного P 91,9 и 92,3, если в $P(OR)_3$ R = **V** и **VI** и 5-валентного P 102,9 и 102,4, если в $R'PO(OR)_2$ R' = **X** и **V**, а R = **V** и **VI** соответственно. $\overline{D}$(C — P) при $\overline{D}$(P = O) = 115,0 для $RPOCl_2$ составляет 80,0 и 80,9, если R = **X** и **V**. Кажущееся увеличение энергии связи P — OR в эфирах 5-валентного P авторы объясняют резонансом групп P = O и P — OR, увеличивающим общую стабильность молекулы.

В. Колесов

80. **Полосы излучения Хопфильда молекулы O_2 в области 1900—2350 А. Танака, Джерса, Ле-Бланк** (Hopfield's emission bands of O_2 in the region 1900—2350 A. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc F. J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 915—916 (англ.)

Получен спектр излучения O_2 в конденсир. разряде в смеси He + O_2 в области 1900—2350 А. Кроме 5 полос, обнаруженных ранее (Hopfield J. J., Phys. Rev., 1930, **36**, 789) в участке 2032—2218 А, найдены еще 5 полос той же прогрессии, причем две из них — более коротковолновые (1940,3 и 1985,0 А). Все полосы имеют одну голову, оттененную в коротковолновую сторону. *Q*-ветвь в них не наблюдается. Полосы возбуждаются только в конденсированном разряде и несколько менее интенсивны, чем вторая положительная система O_2^+ $(A^2\Pi_u - X^2\Pi_g)$, расположенная в этой же области. Полосы Хопфильда могут наблюдаться без существенных помех со стороны полос O_2^+, если парц. давление кислорода меньше 5% общего (1—20 *мм* рт. ст.). Из структуры полос можно предположить, что они относятся к переходу типа $\Sigma - \Sigma$ и поэтому низшее состояние не может быть «*H*», как это предположил Герцберг. В предположении, что полоса 1940,3 А является 0,0-уровнем, найдены колебательные постоянные низшего состояния: $\omega_0'' = 1180$ *см*$^{-1}$, $\omega_0''x_0'' = 17{,}2$ *см*$^{-1}$. Из сравнения со спектрами поглощения (Tanaka J., Takamine T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 1942, **39**, 437) можно предположить, что энергия возбужде-

ния верхнего состояния составляет 20,58 *эв*, что близко к энергии метастабильного атома He ($1s2s'S_0$) 20,61 *эв*. При замене в смеси He на Ar полосы не наблюдаются. Авторы предполагают, что возбуждение обусловлено столкновениями с метастабильными He. Близость энергии возбуждения к потенциалу ионизации (20,21 *эв*) может быть связана с преионизацией в верхнем состоянии.
В. Дианов-Клоков

81. Ротационный анализ полос NO^+. Мишер (Rotationsanalyse der NO^+-Banden. Miescher E.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 2, 135—144 (нем.; рез. англ.)

Получены новые спектры излучения NO^+, возбужденные в разряде в полом катоде в области 1350—1650 A с дисперсией 0,62 *A / мм* при разрешающей силе ~100 000. Вращательный анализ проведен для полос 1383,0 (1,1); 1413,5 (0,1); 1428,7 (1,2); 1461,2 (0,2); 1511,5 (0,3); 1564,5 (0,4); 1620,8 (0,5) A. Анализ показывает, что рассматриваемый спектр NO^+ действительно принадлежит переходу $A'\Pi - X'\Sigma^+$, что подтверждается интенсивностями и числом линий в ветвях *P*, *Q*, *R*. Найдено $X'\Sigma\, B_e$ 2,002 *см*$^{-1}$, r_e 1,0619 A, ω_e 2377,1 *см*$^{-1}$, $A'\Pi\, B_e$ 1,587; r_e 1,1926, ω_e 1608,9. Расстояние между ядрами на 8% меньше, чем для нейтр. молекулы NO, и практически совпадает со значением для возбужденного $A^2\Sigma$ состояния NO, но несколько меньше (~3%), чем у изоэлектронной молекулы N_2. В состоянии $^1\Pi$ наблюдаются возмущения (возмущающее состояние $^3\Sigma^-$).
В. Дианов-Клоков

82. О предполагаемой предиссоциации в спектре AlO. Лагерквист, Нильссон, Барроу (On a supposed predissociation in the spectrum of AlO. Lagerqvist A., Nilsson N. E. Lennart, Barrow R. F.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 4, 356—357 (англ.)

Для проверки предположения (Rosen B., Bull. Soc. Sci. Liége, 1944, **13**, 176; Phys. Rev., 1945, **68**, 124; Physica, 1946, **12**, 184) о предиссоциации низшего состояния Σ^2 молекулы AlO заново сфотографирован спектр AlO, с дисперсией 3,3 *мм*/A и 0,8 *мм*/A и разрешающей силой 300 000 и 100 000. Исследование полосы 0,0 показывает, что предиссоциации в ней не наблюдается. Распределение интенсивностей линии *P*-ветви соответствует больцмановскому для равновесной т-ры 4000°K. Если же фотометрирование производить с широкой щелью и с пластинки, снятой на приборе меньшей разрешающей силы, то интенсивности линии *P*-ветви оказываются на микрофотограммах аномально малыми. Таким образом, якобы наблюдаемая предиссоциация появляется вследствие использования приборов недостаточной разрешающей силы.
В. Дианов-Клоков

83. Ротационный анализ синглетной системы А окиси циркония. Улер, Окерлинд (The rotational analysis of the singlet system A of zirconium oxide. Uhler Ulla, Åkerlind Lars), Arkiv fys., 1956, **10**, № 5, 431—446 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы. Приведены значения расстояний $r_{e''}$ 1,711 A; $r_{e'}$ 1,772 A, а также ω' 843,2₇ *см*$^{-1}$, $\omega_e'x_e'$ 3,0₄ *см*$^{-1}$. РЖХим, 1956, 18495.
В. Дианов-Клоков

84. Спектры поглощения свободных радикалов CH_3 и CD_3. Герцберг, Шусмит (Absorption spectrum of free CH_3 and CD_3 radicals. Herzberg G., Shoosmith J.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 5, 523—525 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения продуктов, образующихся при разложении $Hg(CH_3)_2$ и $Hg(CD_3)_2$ методом светового удара. В фотографированных (спустя 50—250 μ сек. после вспышки) спектрах наблюдаются две системы полос в области 1510—1300 A и 2160 $Hg(CH_3)_2$ или 2140 A $Hg(CD_3)_2$. В спектрах поглощения, полученных спустя 2 минуты после вспышки, эти полосы не наблюдаются. Такие же полосы, частично перекрытые другими, наблюдаются в полученных, в описанных условиях, спектрах поглощения CH_3CHO, $(CH_3)_2N_2$, $(CH_3)_2CO$, CH_3J и CH_3Br. Полосы поглощения в вакуумной области являются членами ридберговских серий, объединяемых ф-лами $\nu = 79380 - R/(n - 0{,}077)^2$, $n = 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$ (1), $Hg(CH_3)_2$ и $\nu = 79305 - R/(n - 0{,}077)^2$, $n = 3, 4, 5, 6, \ldots$ (2) $Hg(CD_3)_2$. Они очень диффузны, что объясняется возможной предиссоциацией в верхнем электронном состоянии. Наблюдаемые полосы авторы относят к радикалам CH_3 и CD_3. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что первые члены в выражениях (1) и (2), являющиеся потенциалами ионизации, почти точно совпадают со значениями потенциалов ионизации CH_3 и CD_3, полученными масс-спектрометрич. методом. Кроме того, при исследовании продуктов разложения ацетона, содержащего 25, 50 и 75% дейтерия, между полосами поглощения 2160 A (CH_3) и 2140 A (CD_3) были найдены две новые полосы, по-видимому, относящиеся к CH_2D и CHD_2.
В. Алексанян

85. О спектре поглощения паров воды и тяжелой воды в крайней ультрафиолетовой области. Астуэн (Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau et d'eau lourde dans l'ultraviolet extrême. Astoin Nicole), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 19, 2327—2329 (франц.)

Исследован спектр поглощения паров H_2O и D_2O в в области 170—1100 A при давлении паров воды 0,01—0,03 *мм* рт. ст. Спектры состоят из большого числа диффузных полос, накладывающихся на континуум, максимумы которого находятся на 280000, 230000, 160000 и 125000 *см*$^{-1}$. Наиболее глубокий минимум континуума наблюдается при 195 000 *см*$^{-1}$ (512 A); небольшой разрыв при 270 000 *см*$^{-1}$ (33,4 *эв*), возможно, связан с четвертым потенциалом ионизации H_2O ($2a_1$ электрон O). Наблюденные особенности спектра трактуются с учетом высших потенциалов ионизации. В спектре паров D_2O, за исключением небольшого смещения разрыва 270 000 *см*$^{-1}$ на ~2000 *см*$^{-1}$ в сторону коротких волн, никаких отличий в расположении полос или в их интенсивностях не наблюдается.
В. Дианов-Клоков

86. Природа сплошного спектра испускания ацетона. Фори (Origine du spectre continu d'émission de l'acétone. Fauris Marc), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 190—192 (франц.)

Фотометрическим методом измерено распределение интенсивности в спектре испускания ацетона, полученного в электрич. разряде в области 2500—5000 A. Этот сплошной спектр похож на спектр флуоресценции ацетона, имеющего широкую непрерывную полосу с максимумом 4300 A. Совпадение спектра испускания и поглощения указывает на наличие только двух электронных уровней, как это и предполагал Шюлер (Schüler H., Phys. Z., 1940, **41**, 381). Ход кривой поглощения в области 2000—3500 A можно передать теоретической кривой, рассчитанной методом Табури (Taboury F. J., J. Chim. Phys., 1950, **47**, 740), при следующих значениях молекулярных постоянных: $\omega_e' = 1710$ *см*$^{-1}$, $r_e' = 1{,}225$ A — для нижнего уровня и $\omega_e'' = 1220$ *см*$^{-1}$, $r_e'' = 1{,}455$ A — для верхнего уровня. Расчет с помощью таблиц Бейтса приводит к кривой, хуже согласующейся с опытом. Автор считает, что полученные спектры поглощения и испускания обусловлены переходом между двумя электронными состояниями группы $>C=O$.
О. Юрьева

87. Электронный спектр поглощения молекулы тиофосгена. Бюрнелль (Electronic absorprtion spe-

ctrum fo the thiophosgene molecule. Burnelle Louis), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 620 (англ.)

Получен спектр поглощения паров $CSCl_2$ с большим разрешением и обсуждается происхождение четырех систем полос, расположенных в видимой и УФ-областях. Первая система слабых полос, расположенная в области 5300—7000 А, интерпретируется как переходы на вращательные уровни возбужденного состояния $^3A_2^*$ с большими квантовыми числами $^1A_1 \to {}^3A_2^*$, $n \to {}^3\pi^*$ с $\nu_{0-0} \sim 15\,000$ *см*$^{-1}$. Вторая, главная система (5750—3900 А), соответствует $n \to \pi^*$ переходу, что подтверждается смещением коротковолн. сторону на 300 *см*$^{-1}$ при растворении в гексане. Малая сила осциллятора ($1{,}26 \cdot 10^{-4}$) указывает на запрещенность этого перехода. Третья система (2970—2690 А) рассматривается как $n \to \sigma$ переход локализованный в группе CS. Четвертая, наиболее интенсивная система (2770—2390 А, сила осциллятора —10^{-1}) соответствует $n \to \sigma^*$ переходу, $A_1 \to A_1^*$ локализованному в группе CCl_2. Установлены следующие частоты возбужденных состояний $^1A_2^*$ (*см*$^{-1}$) ν_1 914, ν_2 423, ν_3 240, ν_4 610, ν_6 365; $3A_2^*$ 300 (неотнесенная), ν_2 400; $^1B_2^*$ ν_2 468, ν_3 310; $^1A_1^*$ ν_2 442, ν_3 208. О. Пахомова

88. **Полосы *n*-дихлорбензола в ближней ультрафиолетовой области. Асунди, Джоши** (The near ultraviolet bands of *para*-dichlorobenzene. Asundi R. K., Joshi B. D.), Nature, 1956, **177**, № 4497, 36 (англ.)

Обсуждается интерпретация электронного спектра паров *n*-дихлорбензола. Авторы считают, что наблюдаемые колебательные частоты возбужденного состояния 1061 и 1051 *см*$^{-1}$ следует сопоставлять с частотами основного состояния 1084 и 1071 *см*$^{-1}$, обнаруженными в спектре флуоресценции; колебательной частоте основного состояния 248 *см*$^{-1}$, наблюдаемой в спектре поглощения, соответствует частота 251 *см*$^{-1}$ в спектре флуоресценции; частотный интервал в 244 *см*$^{-1}$ в полосе поглощения, наблюдаемый в спектре поглощения, следует рассматривать не как колебание (331 *см*$^{-1}$ в основном состоянии), а как спутник колебательной частоты 329 *см*$^{-1}$ верхнего состояния. В. Броуде

89. **Спектры поглощения *n*-бром- и *o*-оксианизолов. Сурьянараяна, Рамакришна-Рао** (The absorption spectra of *p*-bromo anisole and *o*-hydroxy anisole. Suryanarayana V., Ramakrischna Rao V.), J. Scient. and Inbustr. Res., 1956, (**B—C**)**15**, № 5, B260—B262 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области *n*-бром-анизола (I) при т-рах от —15 до 80° и *o*-оксианизола (II) при т-рах от —15 до 90°. Для **I** обнаружена область дискретного поглощения (2940—2500 А), в которой измерено >70 полос; полоса при 2868,6 А принята за переход 0 — 0. Большая часть полос интерпретирована на основе следующих 5 частот возбужденного (первая цифра) и 2 частот основного состояний (вторая цифра): 253, 332 (ε_g^+-компонента C_6H_6); 771, 808; 989,—; 1277,—; 1311,—; (деф. кол. CH_3); 1549,—. Для **II** область дискретного поглощения обнаружена при 2850—2600 А. Измеренные 55 полос в этом случае более резкие, чем для **I**, интерпретированы на основе 4 частот возбужденного (первая цифра) и 3 частот основного (вторая цифра) состояний: 518, 579 (ε_g^+-компонента C_6H_6); 721, 760 (C—OCH_3); 946,—(C—C); 1245,—(деф. кол. CH_3). М. Полтева

90. **Ультрафиолетовый спектр поглощения α-фторнафталина. Рамамурти, Рамакришна-Рао** (The ultraviolet absorption of α-fluoro naphtalene. Ramamurty S., Ramakrishna Rao V.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**)**15**, № 5, B262—B263 (англ.)

Исследован спектр поглощения в ближней УФ-области насыщ. паров β-фторнафталина при т-ре от —10 до 190°. Так же как и для β-фторнафталина (РЖХим, 1956, 46023) в случае α-фторнафталина обнаружены две области дискретного поглощения: область 3160—2900 А (48 полос, оттененных с длинноволновой стороны) и область 2900—2600 А, содержащая 11 диффузных полос. Полоса 3136 А в первой области принята за переход 0 — 0; большинство полос интерпретировано на основе 4 частот основного состояния: 409, 673, 838 и 1435 *см*. У полос второй области наблюдается повторяющееся смещение в 430 *см*$^{-1}$, которое согласуется с значением смещения в 409 *см*$^{-1}$ для первой области. М. Полтева

91. **По поводу статьи Мак-Клюра и Шнеппа. Броуде В. Л., Прихотько А. Ф.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 1, 102—103

Обсуждаются причины расхождений данных Мак-Клюра и Шнеппа (РЖХим, 1956, 60739) и Прихотько А. Ф. (Ж. эксперим. и теор. физики, 1949, **19**, 383) по положению полос поглощения монокристалла нафталина. Проведенные авторами аналогичные исследования кристаллов нафталина и его дейтерозамещенных выявили существенное отличие спектров свободно подвешенных кристаллов, использовавшихся Прихотько, от спектров кристаллов, полученных из расплава между двумя кварцевыми стеклами. Последние состоят из значительно более широких полос, несколько сдвинуты относительно спектра свободного кристалла в УФ-область. Микрофотограмма спектра такого кристалла полностью совпадает с приведенной в статье Мак-Клюра. Авторы связывают наблюдаемое изменение спектра с большими напряжениями, возникающими при охлаждении кристалла за счет разницы коэфф. расширения нафталина ($2 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$) и кварца ($2 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$). Интерпретация электронных спектров нафталина должна проводиться по спектрам свободного кристалла или учитывать описанные выше искажения спектра внешним воздействием. О. Пахомова

92. **О спектрах поглощения в средней ультрафиолетовой области некоторых ацетиленовых и этиленовых ароматических кетонов. Грамматикакис, Шовелье** (Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques cétones acétyléniques et éthyléniques aromatiques. Grammaticakis Panos, Chauvelier Janine), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1189—1191 (франц.)

Получены УФ-спектры соединений типа Ar—C≡≡C—CO—R и Ar—CH=CH—CO—R с Ar = C_6H_5, *o*-CH_3—C_6H_4—, *n*-$CH_3C_6H_4$—, *o,o′,n*-$(CH_3)_3C_6H_2$—, R = CH_3 и C_6H_5. Найдено, что переход от ацетиленовых к этиленовым соединениям сопровождается смещением спектра в сторону длинных волн, такой же эффект вызывает замещение групп CH_3 на C_6H_5 с одновременным увеличением поглощения. Метилирование бензольного ядра дает слабый эффект, наблюдаемое смещение возрастает в порядка $o < n \leqslant o,o',n$. Ю. Егоров

93. **Исследование ультрафиолетовых спектров оксиантрахинонов. Икэда, Ямамото, Цукида, Канатомо** (オキシアントラキノン類の紫外部吸收スペクトルに就いて. 池田鐵太郎, 山本讓, 月田潔, 金友昭一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 2, 217—220 (япон.; рез. англ.)

В УФ-спектрах производных оксиантрахинона весьма существенно пренебрегаемое обычно поглощение в области <250 *мμ*. В случае, когда антрахиноны имеют 1, 2, 3 и 4 гидроксильных группы, $\lambda_{(макс)}$ лежат при 222,5, 225, 230 ± 2,5 и 236 *мμ* соответственно.

Положение этих максимумов не зависит от положения гидроксильной группы (α или β), но интенсивность их зависит, в основном, от числа групп OH в α-положении. Интенсивность максимума поглощения при 270 *мμ* определяется числом групп OH в β-положении; значение $\lg \varepsilon > 4{,}1$ указывает на наличие группы OH в β; значение $\lg \varepsilon < 4{,}1$ — на отсутствие группы OH в β. Следовательно, по кривым УФ-поглощения возможно предсказание кол-ва групп OH и отношения числа групп в α и β положениях. Для оксиантрахинона с группами OH в положении 1 и 4 наблюдается смещение поглощения в видимую область с максимумом поглощения при 480 *мμ*. Резюме автора

94. **Непрерывная связь между положением полос поглощения бензола и его производных в ультрафиолетовой области. Приложение к некоторым тризамещенным производным. Д а у б, В а н д е н б е л т** (The continuty of the ultraviolet bands of benzene with those of its derivatives. Application to certain trisubstituted derivatives. D o u b L e o n a r d, V a n d e n b e l t J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4535—4540 (англ.)

Получены кривые поглощения р-ров ди- и тризамещ. бензола с сильно полярными радикалами Cl, Br, COOH, NH_2, OH, O^-, OCH_3, NO_2 CO_2^-, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, $COCH_3$, CHO в различных р-рителях. Кривые поглощения 1, 2, 4-тризамещ. производных бензола, в которых содержится один мета- и два орто-пара-ориентирующих заместителя, можно с некоторым приближением рассматривать как наложение определенных полос трех «составляющих» дизамещ. производных бензола: орто XZ + пара XY + орто ZY. Ранее (Doub L., Vandenbelt J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2714; 1949, **71**, 2414) было показано, что в спектрах дизамещ. бензола можно выделить полосы, являющиеся смещенными полосами спектра бензола. Проведенный в настоящей работе анализ большого числа кривых показывает, что наиболее сдвинутые (по сравнению со спектром бензола) полосы «составляющих» дизамещ. производных наблюдаются в спектрах тризамещ. бензолов, причем эти полосы либо слабо сдвинуты, либо совсем не сдвинуты в них. Если в спектрах соответствующих соединений присутствуют какие-либо другие полосы, то указанная корреляция, по мнению авторов, позволяет различить, чему соответствует каждая полоса в действительности. В. Броуде

95. **Ультрафиолетовые спектры некоторых фенилселениновых кислот. К ь е р и ч и, П а с с е р и н и** (Spettri U. V. di alcuni acidi fenil-seleninici. C h i e r i c i L., P a s s e r i n i R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 3, 138—140 (итал.)

Изучены УФ-спектры $XC_6H_4SeO_2H$ с X = H, CH_3, Cl, Br (*n*), NO_2 (*o*, *м*, *n*), растворенных в отношении 1 : 100 000 в 95%-ном этаноле. Все в-ва имеют два отчетливо выраженных максимума поглощения: 214 *мμ* $\geqslant \lambda_1$ (макс.) $\geqslant$ 232 *мμ* и 256 *мμ* $\geqslant \lambda_2$ (макс.) $\geqslant$ 270 *мμ*. Введение CH_3, Cl, Br в пара-положение вызывает последовательный батохромный сдвиг первого максимума поглощения с одновременным незначительным увеличением интенсивности полосы. При этом положение второго максимума практически не изменяется. Введение нитрогруппы NO_2 в орто- и пара-положения вызывает перемещение второго максимума в интервале 260—270 *мμ*, обусловленное стерич. влиянием на группу SeO_2H. А. Мицкевич

96. **Спектры поглощения гетероциклов. М и л а ц ц о** (Spettri di assorbimento di eterocicli. M i l a z z o G i u l i o), Rend. Inst. super. sanitá, 1954, **17**, № 9, 806 (итал.)

Сообщается об ошибках в значениях интенсивностей полос поглощения гетероциклов в предыдущих работах (Rend. Inst. super. sanitá, 1948, **11**, 372; Gazz. chim. ital., 1944, **74**, 452). А. Мицкевич

97. **Кремнийорганические соединения. Часть. XIII. Координация с кремнием. И б о р н** (Organosilicon compounds. Part XIII. Co-ordination to silicon. E a b o r n C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2047—2048 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения *n*-толуидина (I) и пиридина (II) в *н*-гексане (III), $Si(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, $Si(C_2H_5)_3F$, $C_6H_{11}SiH_3$, $Si(OC_2H_5)_4$ и $(Si(CH_3)_3)_2O$. Поскольку оба основания сильные и без стерич. напряжений, предполагалась возможность координации N → Si, что должно было бы привести к различному влиянию перехода от III к Si-содержащим р-рителям. Однако и для I и для II спектр при замене III на органосиланы не изменялся. Поэтому автор считает координацию с Si маловероятной. Часть XII см. РЖХим, 1956, 61591. И. Белецкая

98. **Спектроскопическое исследование взаимодействия простых анионов солей с катионами металлов переходных групп. II. Ассоциация *бис*-этилендиаминного комплекса меди с некоторыми анионами. Й о н е д а** (Spectrochemical investigations of the interaction between simple salt anions and transition metal cations. II. Association between bisethylenediamine cupric complex and several anions. Y o n e d a H a y a m i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 68—71 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в видимой и ближней УФ-области р-ров $[CuEn_2](ClO_4)_4$ (En — этилендиамин) в воде в присутствии анионов SO_3^{2-}, J^- и $S_2O_3^{2-}$. Найдено, что с перечисленными анионами комплекс меди образует продукты ассоциации в соотношении 1 : 1 с константами ассоциации, соответственно равными 25, 100 и 190. Показано, что образование ассоциатов не связано с перестройкой координационной сферы, поскольку положение полосы поглощения иона $[CuEn_2]^{2+}$ и ее интенсивность остаются неизменными. Усиление прочности ассоциатов в ряду анионов $SO_3^{2-} < J^- < S_2O_3^{2-}$ показывает, что связь между комплексным ионом и анионом обусловлена поляризующим действием центрального атома комплексного иона и упрочняется с увеличением поляризуемости аниона. Предложен новый способ определения константы ассоциации в р-рах из данных по оптич. плотностям. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 3163. В. Алексанян

99. **О зависимости спектров поглощения комплексных ионов от растворителя. Б ь е р р у м, А д а м с о н, Б о с т р у п** (On the solvent dependence of the spectra of complex ions. B j e r r u m J a n n i k, A d a m s o n A. W., B o s t r u p O l e), Acta Chem. Scand., 1956, **10**, № 2, 329—331 (англ.)

Спектры поглощения комплексных ионов переходных групп рассматриваются как переходы в *d*-оболочке центрального атома, возмущенные полем аддендов внутренней координационной сферы. Для проверки этого положения авторы исследовали спектры поглощения р-ров $[Fe(o\text{-phen})_3]Br_3$ (*o*-phen-*o*-фенантролин), $[Fe(o\text{-phen})_2(CN)_2]$, $K[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]$, $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6]$, *цис*-$[Coen_2(Cl_2)]Cl$, *транс*-$[Coen(Cl_2)]Cl$, *транс*-$[Coen_2\cdot(Br)_2]Br$, *цис*-$[Coen_2(SCN)_2]SCN$, *цис*-$[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$, *транс*-$[Coen_2(NO_2)_2]NO_3$ и $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ в H_2O, $CHCl_3$, CH_3OH, C_2H_5OH, петр. эфире, CCl_4, CH_3NO_2, CH_3COCH_3 и их смесях. В большинстве случаев λ (макс.) полос поглощения не зависит от природы р-рителя. Заметное смещение наблюдается для полосы миграционных переходов в спектре *цис*-$[Coen_2(SCN)_2]SCN$, что объясняется более сильным влиянием р-рителя на адденды. В случае $[Fe(o\text{-phen})_2(CN)_2]$ смещение еще больше. Авторы полагают, что в этом случае имеет место

смещающееся при перемене р-рителя равновесие между двумя формами комплексного иона. В. Алексанян

100. Спектр длин волн, возбуждающих флуоресценцию антрацена. Райт (Fluorescence excitation spectrum of anthracene. Wright G. T.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 587—588 (англ.)

Исследовалась зависимость интенсивности флуоресценции поверхности кристаллич. пластинки антрацена от длины волны возбуждающего света (λ), падающего на противоположную поверхность пластинки. Показано, что благодаря большому самопоглощению в этом кристалле интенсивность флуоресценции убывает с уменьшением глубины проникновения возбуждающего света внутрь образца, т. е. с увеличением коэфф. поглощения. Полученный график указанной зависимости интенсивности флуоресценции от λ в интервале 2000—4000 А повторил обращенную кривую поглощения, и его минимумы хорошо совпали с максимумами поглощения (3960, 3740, 3540, 3370, 3220 А). Автор предлагает использовать изложенный простой метод для получения данных по кривым поглощения в сильнопоглощающих кристаллах или в труднодоступных областях спектра. В. Броуде

101. Неплоские деформационные колебания плоских молекул. Симпсон (Out of the plane bending vibrations of planar molecules. Simpson C. J. S. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1108—1109 (англ.)

При рассмотрении неплоских деф. кол. обычно вводится силовая постоянная угла между связью и равновесной плоскостью молекулы. Вместо этого предлагается ввести в потенциальную функцию линейный член $V = \Sigma c \Delta \alpha_{ij}$, где α_{ij} — углы между связями. Если эти углы ненапряженные, то коэфф. c равны нулю. Однако в молекулах типа BF_3 силы отталкивания делают углы 120° напряженными, и $c \neq 0$. Метод применен к молекуле B_2H_6, для которой вычисленная частота неплоских колебаний равна 266 *см*$^{-1}$, а наблюденная 262 *см*$^{-1}$. М. Ковнер

102. Инфракрасные спектры поглощения нитропарафинов и алкилнитратов. Корнблум, Унгнаде, Смайли (The infrared absorption spectra of nitroparaffins and alkyl nitrates. Kornblum Nathan, Ungnade Herbert E., Smiley Robert A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 377 379 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения 1-нитропроизводных бутана, пентана, гексана, гептана, октана и декана; 2-метил-1-нитропропана, 3-метил-1-нитробутана, циклогексилнитрометана, фенилнитрометана, 2-фенил-1-нитроэтана, 3-фенил-1-нитропропана, этилнитроацетата; 2-нитрозамещенных пропана, бутана, гептана, октана и 5-метилоктана; 3-нитрогептана, 4-нитрогептана, нитроциклопентана, нитроциклогексана, 1-фенил-2-нитропропана; этиловых эфиров α-нитропроизводных пропионовой, масляной, изомасляной, изовалериановой, капроновой и α-фенилуксусной к-т; 2-метил-2-нитрозамещенных пропана, бутана и октана; 2,4-диметил-2-нитропентана, 2,2,4-триметил-4-нитропентана; 1-метил-1-нитрозамещенных циклопентана и циклогексана, а также нитратов: 1-октил-, циклопентилметил-, циклогексилметил-, 2-бутил-, 4-гептил-, 2-октил-, 5-метил-2-октил- и α-фенилэтил-. На основании полученных результатов и литературных данных сделаны выводы, что в первичных и вторичных нитросоединениях полоса группы NO_2 лежит при 6,45±0,01 μ, в третичных нитросоединениях — при 6,51±0,01 μ. В α-нитроэфирах эта полоса смещается в сторону коротких волн на ~0,05 μ. Для группы NO_2 первичных нитросоединений характерна полоса при 7,25±0,02 μ, для вторичных 7,37 μ, для нитроциклопентана 7,30 μ, нитроциклогексана 7,25 μ, для *трет*-нитропарафинов 7,40—7,44 μ. Для идентификации группы NO_2 наиболее удобна полоса в области 6,4 μ. В ИК-спектрах алкилнитратов характерными являются полосы ~6,14, 7,84 и 11,5—11,7 μ. А. Золотаревский

103. Инфракрасные спектры ароматических соединений. II. Подтверждение взаимодействия π-электронов с σ-электронами в неплоских деформационных колебаниях связей C—H. Кросс, Фассел, Маргошес (The infrared spectra of aromatic compounds. II. Evidence concerning the interaction of π-electrons and σ-bond orbitals in C—H out-of-plane bending vibrations. Kross R. D., Fassel V. A., Margoshes M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1332—1335 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения кристаллов и р-ров в CS_2 толуола, бензилового спирта, этилбензола, фенилацетата, фенола, бензолсульфоната натрия, анилина и его хлоргидрата, бензолсульфонилхлорида, анизола, трифенилметана, бензонитрила, ацетофенона, *транс*-стильбена, бензамида, хлористого бензоила, бензойного ангидрида, нитробензола, бензойной к-ты, этилбензоата, бензойнокислого натрия, *n*-ксилола, *n*-подтолуола, *n*-бромтолуола, *n*-хлортолуола, *n*-дибромбензола, *n*-хлориодбензола, *n*-циантолуола, *n*-хлорбромбензола, *n*-фтортолуола, *n*-дихлорбензола, гидрохинона, *n*-нитроанилина, *n*-нитробромбензола, *n*-нитрохлорбензола, *n*-аминобензойной к-ты, *n*-метилбензойной к-ты, *n*-хлорбензойной к-ты, *n*-бромбензойной к-ты, *n*-ксибензойной к-ты, *n*-динитробензола, *n*-нитробензойной к-ты, терефталевой к-ты и *n*-хинона. Найдено, что частота полосы неплоских колебаний C — H групп растет в тех случаях, когда заместитель в бензольном кольце имеет электрофильный характер. Это свидетельствует о том, что в процессе неплоских колебаний связи C — H взаимодействуют с π-электронным облаком кольца. При наличии электрофильных заместителей кольцо несколько обеднено π-электронами, ввиду частичного удаления их к заместителям, и колебание C — H затруднено, что приводит к увеличению частоты колебания. В соответствии с предложенной интерпретацией наибольшее значение частоты рассматриваемого колебания наблюдается для *n*-хинона, у которого в бензольном кольце остается только четыре π-электрона. Удаление π-электронов из кольца уменьшает момент π-электронного облака, направленный перпендикулярно к плоскости кольца, что, в свою очередь, приводит к экспериментально наблюдаемому понижению интенсивности полос неплоских колебаний C — H в ИК-спектре поглощения. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 53666. В. Алексанян

104. Инфракрасные спектры и *транс*-влияние в комплексах палладия и платины. Пауэлл (Infrared spectra and the *trans* effect in palladium and platinum complexes. Powell D. B.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 314 (англ.)

Исследовано положение полос связей M—N в ИК-спектрах *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (I), *цис*- и *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (II), *цис*- и *транс*-$[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (III) и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ (IV). В спектрах *цис*-соединений II, III и IV наблюдается по две полосы колебаний связей M — N (в спектре *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ наблюдалась только одна полоса), в то время как у *транс*-соединений в соответствии с правилами отбора только одна, соответствующая антисимметричным колебаниям M — N. Авторы отмечают, что при переходе от *цис*-формы к *транс*-форме частота M — N не меняется заметным образом, т. е. *транс*-влияние, по-видимому, не сопровождается ослаблением связи M — N. В. Алексанян

105. О форме молекул цианидов щелочных металлов. Брюгель, Даумиллер, Рюммель (Zur Molekelform der Alkalicyanide. Brügel W., Dau-

miller G., Rommel O.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 13, 440 (нем.)

Исследованы ИК-спектры в области 4—5 μ кристаллич. NaCN (I), полученного кристаллизацией после процесса спекания и плавления. Найдено, что в зависимости от т-ры и длительности процесса спекания или плавления наблюдается исчезновение полосы при 2100 *см*$^{-1}$ (отнесенной ранее к вал. кол. группы CN) и появление новой полосы при 2250 *см*$^{-1}$. Наблюдаемый эффект авторы объясняют наличием таутомерного превращения нитрил → изонитрил. Новая таутомерная форма NaNC стабильна при растворении I в метилен- и этиленгликоле. Р-рители сдвигают полосу 2250 *см*$^{-1}$ в коротковолновую сторону на 50 *см*$^{-1}$.
М. Полтева

106. Исследование связанной воды в гидратах с помощью инфракрасных спектров поглощения. Л у к е з и, Г л а с с о н (Infrared investigation of bound water in hydrates. Lucchesi Peter J., Glasson William A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1347—1348 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения $LiJ \cdot 3H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrBr_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, впрессованных в KBr в области 4000—800 *см*$^{-1}$. Измерены смещения полос H_2O 3425, 2915 и 1616 *см*$^{-1}$ в гидратах, составляющие для первой полосы от —40 до +18 *см*$^{-1}$, для третьей от —13 до +13 *см*$^{-1}$; вторая полоса в большинстве гидратов не смещается, а в некоторых смещается в сторону коротких волн на 5—9 *см*$^{-1}$.
А. Золотаревский

107. Спектр комбинационного рассеяния *о*-фторбромбензола. К р и ш н а м а ч а р и (Raman spectrum of *o*-fluoro bromobenzene. Krishnamachari S. L. N. G.), Current Sci., 1956, **25**, № 6, 185 (англ.)

Исследован спектр комб. расс. жидкого *о*-фторбромбензола. Приведены положения 36 линий комб. расс., их интенсивности и степени деполяризации. М. Полтева

108. Исследование некоторых алленовых углеводородов R—CH=C=CH₂ (монозамещенных алленов) с помощью спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров поглощения. П ь о, Г о д м а р, А н р и (Étude spectrographique raman et infrarouge de quelques hydrocarbures alléniques R—CH=C=CH₂ (allènes monosubstitués). Piaux Léon, Gaudemar Marcel, Henry Lucien), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 794—795 (франц.)

Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры поглощения $R{-}CH{=}C{=}CH_2$ с $R = C_4H_9$, $(CH_3)_2\,CH{-}CH_2$, C_5H_{11}, $C_{12}H_{25}$, C_6H_5. Обсуждается положение характеристич. частот группы $CH{=}C{=}CH_2$. К их числу, на основании опытного материала и литературных данных, относятся: две интенсивные линии в области 1103—1131 *см*$^{-1}$ (1065—1080 *см*$^{-1}$ для $R = C_6H_5$), слабая линия ∽ 1960 *см*$^{-1}$ (интенсивная в ИК-спектре) и частоты 2990—3000, 3060—3072 *см*$^{-1}$.

109. Спектры комбинационного рассеяния неорганических соединений. В у д у о р д (Raman spectra of inorganic compounds. Woodward L. A.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1956, **10**, № 2, 185—207 (англ.)

Обзор. Библ. 126 назв.

110. Определение структуры молекул из измерений вращательных спектров. Т е р н е р, Х о у (Determination of molecular structures from rotational spectra measurements. Turner T. E., Howe J. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 924—925 (англ.)

Предложен метод определения структурных параметров X_i асимметричных молекул из экспериментально измеренных моментов инерции изотопных молекул I_k^j (k — номер момента инерции изотопной молекулы j), основанный на решении системы линейных уравнений I_k^j (измер) — I_k^j (рассчит.) $= \Sigma_i\,(\Delta I_k^j / \Delta X_i)\,\Delta X_i$ относительно ΔX_i. Коэфф. $\Delta I_k^j / \Delta X_i$ определяются путем предварительного выбора значений X_i и определения ΔI_k^j при изменении одного X_i на ΔX_i. Процесс может быть применен несколько раз. В качестве примера по данным микроволновых измерений C_2H_4O; $CC^{13}H_4O$ и C_2D_4O (Cunningham и др., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 676) определена структура молекул. Ур-ния решены с помощью машины ОРДВАК. Найдено C—C 1,470±0,001 A; C—O 1,435±0,001 A; C—H 1,083±0,002 A; C—D 1,083±0,001 A; ∠H_2CC 158°±39′; ∠D_2CC 158°±22′; ∠HCH 116°±21′; ∠DCD 116°±12′.
Т. Бирштейн

111. Влияние резонанса Ферми на постоянную центробежного растяжения линейной молекулы. А м а, Г о л д с м и т, Н и л ь с е н (Influence of Fermi resonance on the centrifugal stretching constant of a linear molecule. Amat Gilbert, Goldsmith Mark, Nielsen Harald H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 44—47 (англ.); **Исправление** (Evata), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 800

Теоретически исследовано влияние резонанса Ферми на вращательные уровни энергии линейной молекулы, обладающей частотами колебаний ω_1, $\omega_2 \ldots \omega_s$ ($\omega_1 \approx 2\omega_2$ и соответствующие волновые функции принадлежат к одному классу симметрии, причем состояние ω_1 невырождено). Колебательно-вращательные уровни энергии определяются как корни X' векового ур-ния, в котором диагональные члены имеют вид $E_{Vi} + E_{Ri} - X'$ ($i = 1, 2, 3$) и, кроме того, отличны от нуля матричные элементы W_i, $i \pm 1$, где E_{Vi} и $E_{Ri} = B_{Vi}\,J\,(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2$ — невозмущенные колебательные и вращательные уровни энергии, соответствующие состоянию с заданным $2V_1 + V_2$ (V_i — колебательные квантовые числа), а $W_{i,i\pm1}$ — матричные элементы V_1V_2, $(V_1 \pm 1)\,(V_2 \pm 2)$ кубичного члена потенциальной энергии. Используя решение x_k векового ур-ния для колебательных уровней энергии, авторы находят приближенное выражение энергии возмущенного вращательного состояния линейной молекулы $\Delta x_k = \delta'(x_k)\,J\,(J+1) - [D - \delta''(x_k)]\,J^2\,(J + V^2 + \cdots$, где $\delta'(x_k)$ — линейная комбинация величин B_v невозмущенных состояний, а $\delta''(x_k)$ — квадратичная форма с членами вида $[B_{Vi} - \delta'(x_k)]\,[B_{Vj} - \delta'(x_k)]$. Получены выражения $\delta'(x_k)$ и $\delta''(x_k)$ в случае дважды вырожденного уровня энергии, когда помимо резонанса Ферми имеет место также l-удвоение. Развитая теория применена к CO_2.
Т. Бирштейн

112. Асимметричный волчок. Сходимость разложения приведенной энергии в бесконечные дроби. П о з н е р (Asymmetric rotor. Convergence in the continued-fraction expansion of the reduced energies. Posener D. W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 546—547 (англ.)

При расчете уровней энергии асимметричного волчка для нахождения корней векового ур-ния часто пользуются разложением его в бесконечные дроби: $y = A_m - B_m / \{A_{m-1} - y - [B_{m-1} / (A_{m-2} - y - \cdots)]\} - B_{m+1} / \{A_{m+1} - y - [B_{m+2} / (A_{m+2} - y - \cdots)]\} = \alpha y$ (King и др., J. Chem. Phys., 1943, **11**, 27). Приближенное решение обычно получается выбором y_0 и подстановкой $y_{n+1} = \alpha y_n$, вплоть до $y_{r+1} = y_r$ с необходимой точностью. Разработан метод, ускоряющий определение y с требуемой точностью. Для сходимости

должно быть $0{,}5 < k \leqslant 1$, где $k = (y - y_n) / (y_{n+1} - y_n) = {}^1/(1 + c)$; $c \sim B_m / (A_{m-1} - y)^2 + B_{m+1} / (A_{m+1} - y)^2$. Предложена следующая последовательность определения y: $y_0 \xrightarrow{\alpha} y_1 \xrightarrow{k} y_2$ $(y_2 = (1 - k) y_0 + k y_1) \xrightarrow{\alpha} y_3 \xrightarrow{\beta} y_4$ $(y_{n+1} = \beta y_n = y_n + \Delta y_n^{(1)}$; $\Delta y_n^{(1)} = (y_1 - y_n) / [1 + (y_1 - y_0) / (y_{n-1} - y_n)] \xrightarrow{\alpha} y_5 \xrightarrow{\beta} y_6 \xrightarrow{\gamma} y_7$ $(y_{m+2} = \gamma y_{m+1} = y_{m+1} + \Delta y_{m+1}^{(2)}$; $\Delta y_{m+1}^{(2)} = (y_{n+1} - y_{m+1}) / [1 - \Delta_y{}_n^{(1)} / \Delta y_m (1)]$.
Т. Бирштейн

113. Инфракрасное поглощение в жидком и твердом водороде с различным соотношением орто- и пара-водорода. Хэр, Аллин, Уэлш (Infrared absorption of liquid and solid hydrogen with various ortho-para ratios. Hare W. F. J., Allin Elizabeth J., Welsh H. L.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1887—1888 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 12160) исследовано поглощение ИК-излучения (4000—5500 *см*$^{-1}$) в жидком и твердом водороде с различным соотношением *о*- и *п*-водорода в интервале 10—22° К. В твердом водороде при 13,6±0,2° К имеют место три основные группы максимумов поглощения: группа $Q\,[Q_Q,\ Q_R]$ вблизи начала полосы, группа S (0) пара-переходов $J = 0 \rightarrow 2\ [S_1 (0),\ S_2 (0),\ S' (0)]$ и группа S (1), орто-переходов $J = 1 \rightarrow 3\ [S_1 (1),\ S_2 (1)\ S' (1)]$. Наблюдаются также переходы $2S(0) S(0), + S(1), 2S(1)$. Форма компонент Q_R, $S'(0)$ и $S'(1)$, не зависит от отношения *о*-/*п*-, и соответствующие вероятности переходов линейно зависят от величины *о*/*п* и равны $Q_R (n) : Q_R (0) : S' (0) : S' (1) = 10 : 19 : 22 : 11$. Эти компоненты являются суммами колебательных и вращательных частот молекул с частотами колебаний кристаллич. решетки. Компонента Q_Q отсутствует в 100% *п*-водорода, переход $J = 0 \rightarrow 0$ запрещен. Вероятности перехода, экстраполированные для *п*-водорода $Q_Q : S_1 (0) : S_1 (1) = 6 : 5 : 9$, что соответствует теоретически рассчитанным вероятностям для переходов обусловленных квадрупольным взаимодействием. Экстраполяция для *о*-водорода дает $Q_Q : S_1 (0) : S_1 (1) = 6 : 32 : 9$. Таким образом, квадрупольное взаимодействие зависит от состояния вращения соседних с поглощающей молекул.
Т. Бирштейн

114. Инфракрасный спектр и молекулярные константы двуокиси углерода. Часть II. Уровни 10°0 и 02°0, 10°1 и 02°1, связанные резонансом Ферми. Росман, Франс, Рао, Нильсен (Infrared spectrum and molecular constants of carbon dioxide. Part II. Levels 10°0 and 02°0, 10°1 and 02°1 coupled by Fermi resonance. Rossmann Kurt, France W. L., Rao K. Narahari, Nielsen H. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1007—1008 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (Сообщение I, РЖХим, 1956, 57262) исследованы с высоким разрешением связанные резонансом Ферми пары уровней 10°0 и 02°0; 10°1 и 02°1 в CO_2. В полосе 10°0—01¹0 структура разрешена до $J = 55$ в ветвях P и R; в полосе 02°0—01¹0 ветвь P разрешена до $J = 51$, ветвь R — только до $J = 21$. Комбинируя результаты измерений с ранее полученными для $(\nu_3 - 2\nu_2^0)$, $(\nu_3 - \nu_1)$ и ν_3, авторы нашли вращательные постоянные и для уровня 02°0. Найдено $D_{10^\circ 0} = 11{,}_9 \cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$, $D_{02^\circ 0} = 16{,}_1 \cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$, для основного состояния $D_{00^\circ 0} = 14{,}_0 \cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$, т. е. в пределах точности измерений среднее значение D для пары Ферми 10°0, 02°0 такое же, как для низшего колебательного состояния. Результаты, полученные для полос 10°1 и 02°1, показывают отчетливое влияние резонанса Ферми на центробежные постоянные.
В. Дианов-Клоков

115. Инфракрасные спектры T_2O, THO и TDO. Статс, Морган, Голдстейн (Infrared spectra of T_2O, THO, and TDO. Staats P. A., Morgan H. W., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 916—917 (англ.)

В диапазоне 700—7000 *см*$^{-1}$ измерены ИК-спектры газообразных T_2O, THO и TDO. Обнаружены полосы ν_2, ν_3, $\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$ для T_2O; ν_2 и ν_3 для THO и ν_3 для TDO. Все полосы, кроме ν_2, содержат Q-ветви. При введении поправки на ангармоничность с ранее найденными значениями (Libby W. F., J. Chem. Phys. 1943, **11**, 101) найдено для T_2O $\omega_2 = 1017{,}2$; $\omega_3 = 2438 \pm 5$; для THO $\omega_2 = 1358{,}8$; $\omega_3 = 3895 \pm 10$; для TDO $\omega_3 = 2829{,}5$ *см*$^{-1}$, в хорошем согласии со значениями, вычисленными исходя из потенциала и силовых постоянных H_2O, кроме значения ω_2 THO (расхождение 16 *см*$^{-1}$).
Т. Бирштейн

116. Определение молекулярных постоянных N_2O из измерений ν_2 при 17 μ. Лакшми, Рао, Нилсен (Molecular constants of nitrous oxide from measurements of ν_2 at 17 μ. Lakshmi K., Rao K. Narahari, Nielsen H. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 811—813 (англ.)

Исследована колебательно-вращательная полоса ν_2 N_2O при 17 μ, вплоть до $J = 64$, с помощью решетки с 5000 штрихов на 1 *см*. Найдено (в *см*$^{-1}$): $\nu_0 = 588{,}7_8$; $B_{00^\circ 0} = 0{,}4190_3$; $D_{00^\circ 0} = 0{,}19 \cdot 10^{-6}$; $B_{01^10}^{(d)} - B_{00^\circ 0} = 0{,}00016_4$. Не обнаружено различия значений постоянных центробежного возмущения $D_{00^\circ 0}$ и D_{01^10}.
Т. Бирштейн

117. Измерения полосы ν_2 NO_2 при 200° с помощью решетки. Келлер, Нилсен (Grating measurements on ν_2 of NO_2 at 200° C. Keller Fred L., Nielsen Alvin H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 636—637 (англ.)

Исследована колебательно-вращательная полоса ν_2 NO_2 в интервале 647,42—916,76 *см*$^{-1}$ с помощью спектрографа с решеткой с 3000 штрихов на 1 *см* при 200°. Идентифицированы линии от ${}^PQ_9$ до ${}^PQ_1$ и от ${}^RQ_0$ до ${}^RQ_9$. Интервалы между линиями монотонно возрастают от 8,85 *см*$^{-1}$ для ${}^PQ_9 - {}^PQ_8$ до 18,23 *см*$^{-1}$ для ${}^RQ_8 - {}^RQ_9$, за исключением участка от ${}^PQ_2$ до ${}^RQ_2$. Пренебрегая четырьмя центральными линиями и рассматривая NO_2 как симметричный волчок, авторы нашли (в *см*$^{-1}$): $\nu_2 = 749{,}6_5$; $A'' - \widetilde{B}'' = 7{,}58_3$; $A' - \widetilde{B}' = 7{,}92_3$; $\Delta (A - B) = 0{,}33_7 - 0{,}340$; $D_{K''} = D_{K'} = 2{,}59 \cdot 10^{-3}$.
Т. Бирштейн

118. Взаимодействие валентных колебаний и инверсии в аммиаке. Бенедикт, Плайлер (Interaction of stretching vibrations and inversion in ammonia. Benedict W. S., Plyler Earle K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 904 (англ.)

Исследовано поглощение NH_3 в диапазоне 2,15—2,47 μ (4050—4720 *см*$^{-1}$) с разрешением ~0,15 *см*$^{-1}$ и проанализировано ~1000 линий, принадлежащих полосам $\nu_3 + \nu_2$ с J до 11; $\nu_1 + \nu_2$ с J до 10 и разрешенной K-структурой в ветвях P и R. Найдены значения B, D_J, D_{JK} и D_K, равные в основном состоянии 0^s 9,9468; $8{,}00 \cdot 10^{-4}$; $-14{,}18 \cdot 10^{-4}$ и $7{,}36 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ и в основном состоянии 0^a 9,9418; $7{,}83 \cdot 10^{-4}$; $-13{,}72 \cdot 10^{-4}$ и $7{,}04 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ соответственно. В состоянии $\nu_3 + \nu_2$ постоянная расщепления ζ различна в двух инверсионных состояниях: 0,0388 и 0,0423 *см*$^{-1}$ и слегка зависит от K и J. Величина инверсионного удвоения при наличии валентных колебаний уменьшается, свидетельствуя о росте потенциального барьера. Так для J, $K = 0$ инверсионное удвоение равно 35,9 *см*$^{-1}$

для $v_1v_2v_3$ 010; 25,51 *см*$^{-1}$ для 110 и 18,49 *см*$^{-1}$ для 011. Т. Бирштейн

119. Применение спектроскопического метода в органической химии. **Чэнь Го-чжэнь** (分光光度法在有機化學上的應用. 陳國珍), 化學通報. Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 5—11 (кит.)

Элементарное изложение. Библ. 8 назв.

120. Молекулярные спектры. **У Чжэн-кай** (分子光譜. 吳征鎧), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 7, 15—28 (кит.)

Элементарное изложение.

121. Теория сверхтонкой структуры молекулы NO. II. Исправление ошибок и дополнительное обсуждение. **Линь, Мидзусима** (Theory of the hyperfine structure of the NO molecule. II. Errata and some additional discussion. Lin Chun C., Mizushima Masataka), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1726—1730 (англ.)

Рассмотрен гамильтониан магнитного взаимодействия двухатомной молекулы NO в представлении, в котором диагональны $\Omega, \Sigma, \Lambda, J, I$ и F (случай Гунда «а»). С учетом членов до второго порядка, включительно, найдено выражение для магнитной сверхтонкой структуры $\Delta W_{c,\,d} = -(b\nu/8)\cdot[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \times [(2J+3)(2J-1)]^{1/2}/J(J+1)$, являющееся обобщением ранее найденного выражения (Сообщение I, РЖХим, 1955, 33851), в котором не учитывался фермиевский член. Отсюда вклад состяния $J = 3/2$ в $P\,\Delta P_{c,\,d}(J = 3/2) = +0{,}20$ *Мгц* (опыт 0,23 *Мгц*). Исправлена ошибка, допущенная при выводе выражения для электрич. квадрупольной сверхтонкой структуры и произведен расчет квадрупольной сверхтонкой структуры с учетом смешения состояний $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$ и Λ-удвоения. Найдено $(cJm \mid H_2 \mid cJm) = A' + B'$, $(dJm \mid H_2 \mid dJm) = A' - B'$; $A \sim W'_{c,\,d}$, где H_2 — гамильтониан квадрупольного взаимодействия, $W'_{c,\,d}$ — обычное выражение квадрупольной энергии молекулы типа симметричного волчка, функция eQq, а B' — функция eQq', $q' = 3e < (x^2 + y^2)/r^5 > n$ (π — нечетн.) (усреднение по нечетным π-электронам, n — число таких электронов). Сравнение с экспериментом дает $eQq = -1{,}7$ *Мгц*; $eQq' = 22$ *Мгц* для состояния $^2\Pi$. Оценка q' для одного нечетного электрона в чистом $p\pi$ состоянии дает $Q = (0{,}008—0{,}012)\cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Найденные значения eQq и eQq', а также значения $a = 23{,}14$ *Мгц*, $b = 14{,}065$ *Мгц* дают хорошее согласие теории с экспериментом как для переходов $J = 1/2 \to 3/2$, так и для переходов $J = 3/2 \to 5/2$ в состоянии $^2\Pi_{1/2}$. Рассчитан магнитный резонансный спектр NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, исходя из представления для случая Гунда «а», в котором $\Sigma, \Lambda, \Omega, J$ и M_J диагональны. Использован метод возмущений до третьего порядка. Малое квадрупольное взаимодействие учтено лишь в первом порядке. Найдено выражение уровней энергии через a, b, c, M_J, μ_0, H, M_I и eQq. Рассчитанные значения частот переходов $\Delta M_J = 0$, $\Delta M_I = 0$ при учете швингеровской аномалии спинового момента оказались больше экспериментальных (РЖХим, 1955, 33851), что, возможно, обусловлено ошибкой в выбранной, постоянной спин-орбитального взаимодействия $D = 124{,}2$ *см*$^{-1}$.

Т. Бирштейн

122. Микроволновый спектр и структура молекул $(CH_3)_3SiJ$. **Рексрод, Хаугейт, Гантон, Оллом** (Microwave spectrum and molecular structure of $(CH_3)_3SiJ$. Rexroad H. N., Howgate D. W., Gunton R. C., Ollom J. F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 625 (англ.)

При т-ре сухого льда в диапазоне 32,8—37,3 *кМгц* обнаружено по 7—8 линий каждого вращательного перехода $J = 14 \to 15$; $15 \to 16$, $16 \to 17$ в $(CH_3)_3Si^{28}J$. Предполагается, что линии обусловлены переходами в различных колебательных состояниях. Переходы в основном колебательном состоянии дают спектр симметричного волчка. Найдено $I_B = 765{,}30\cdot 10^{-40}$ *гсм*^{2}, что соответствует $d_{SiJ} = 2{,}46 \pm 0{,}02$ A при предположении $d_{CH} = 1{,}093$ A; $d_{SiC} = 1{,}81$ A; $<$ HCH и $<$ CSiC = тетраэдрические. Т. Бирштейн

123. Микроволновый спектр и структура молекул $(CH_3)_3SiBr$. **Оллом, Синисгалли, Рексрод, Гантон** (Microwave spectrum and molecular structure of $(CH_3)_3SiBr$. Ollom J. F., Sinisgalli A. A., Rexroad H. N., Gunton R. C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 487—488 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 29—40,5 *кМгц* при т-ре сухого льда измерены частоты переходов от $J = 9 \to 10$ до $J = 13 \to 14$ в $(CH_3)_3Si^{28}Br^{79}$ (I) и $(CH_3)_3Si^{28}Br^{81}$ (II). Обнаружено по несколько линий в каждом вращательном переходе с расщеплением 10—30 *Мгц*, по-видимому, обусловленных переходами в различных колебательных состояниях. Линии, соответствующие основному колебательному состоянию, эквидистантны. Найдено $I_B = 573{,}83\cdot 10^{-40}$ *г см*^{2} (I) и $578{,}90\cdot 10^{-40}$ *гсм*^{2} (II), откуда $d_{SiC} = 1{,}81 \pm 0{,}02$ A; $d_{SiBr} = 2{,}24 \pm 0{,}02$ A при предположении $d_{CH} = 1{,}093$ A; $<$ HCH и $<$ CSiC — тетраэдрические. Т. Бирштейн

124. Микроволновый спектр и дипольный момент циклопентадиена. **Лори** (Microwave spectrum and dipole moment of cyclopentadiene. Laurie Victor W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 635—636 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 19,5—24 и 29—30 *кМгц* исследован спектр молекулы циклопентадиена и идентифицировано 15 линий вращательного спектра асимметричного волчка. Из трех переходов $J = 1 \to 2$ найдено $I_a = 5{,}989(9)$; $I_b = 61{,}452(5)$, $I_c = 118{,}336(8)$ атомн. ед. массы $\times$ A^2; $K = (2b - a - c/a - c) = 0{,}90346$; относительная интенсивность переходов свидетельствует о симметрии C_{2v}; малое значение $I_a + I_b - I_c$ подтверждает плоскую структуру кольца. Полученные значения I согласуются со структурой молекулы, определенной ранее методом диффракции электронов (Schomaker V., Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1769). CH — CH 1,46; C = C 1,34; CH — CH_2 1,54 A; $<$ CH — CH = CH 110°; $<$ CH = CH — CH_2 109°; $<$ C — C — C 101°. Из эффекта Штарка переходов $1 \to 2$ с помощью ранее разработанного метода (Golden S., Wilson E. B., Jr, J. Chem. Phys., 1948, **16**, 669) найден дипольный момент $0{,}416 \pm 0{,}010\ D$, направленный по оси b. Т. Бирштейн

125. Спектр поглощения паров муравьиной кислоты при длинах волн от 2,5 до 4,5 *мм*. **Вертхеймер** (Spectre d'absorption de la vapeur d'acide formique entre 4,5 et 2,5 mm de longueur d'onde. Wertheimer R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars, 1956, Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 16—17 Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spécial, 47—48 (франц.)

Исследован спектр поглощения HCOOH в диапазоне 2,5—4,5 *мм* (67—116 *кМгц*). Идентифицированы переходы $J = 2 \to 3$, $3 \to 4$, $4 \to 5$ $K_{-1} = 0$; $K_{+1} = 1$. Найдено $B - C = 1638{,}4$ *Мгц* и 1638,7 *Мгц* для переходов $J = 4 \to 5$ и $3 \to 4$ соответственно. Т. Бирштейн

126. Квадрупольное взаимодействие и характер химической связи в винилгалогенидах. **Голдстейн** (Quadrupole coupling and bond character in the vinyl halides. Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 106—109 (англ.)

Анализ сверхтонкой структуры спектров молекул типа асимметричных волчков позволяет получить диагональные элементы тензора $\chi = eQq$ в системе главных осей инерции молекулы *abc*. Чтобы связать эксперим. результаты для плоских молекул типа винилгалогенидов $C_3 - C_2 - X_1$ со свойствами хим. связи, содержащей ядро X_1, с квадрупольным моментом Q, необходимо преобразовать χ к системе x, y, z, в которой ось — z направлена по связи $C_2 - X_1$, а ось y перпендикулярна плоскости молекулы. Преобразование осуществляется при предположении $\chi_{xz} = 0$. Величина χ_{zz} характеризует степень оттягивания электронов в направлении рассматриваемой связи; величина $\Delta = \chi_{xx} - \chi_{yy}$ показывает отклонение от цилиндрич. симметрии в распределении заряда вблизи ядра галогена, т. е. отражает степень двоесвязности. Расчет величины Δ для молекулы типа $C_3 - C_2 - X_1$ исходя из приближения АО показывает, что основной вклад в Δ, даваемый π-электронами (p_y), обусловлен p_y электронами атома X_1 и что пренебрежение членами, связанными с перекрыванием электронных волновых функций и с вкладом p_y-электронов углерода, вносит ошибку не более $\sim 15\%$. Окончательно найдено, что $\delta = (\Delta$ экспер./Δ атомн.) характеризует с точностью $\sim 20\%$ недостаток p_y-электронов у ядра X_1 из-за двоесвязности связи $C_2 - X_1$. Метод применен к $C_2H_5Cl^{35}$ (I) и C_2H_3J (II). В случае I из эксперим. значений $\chi_{aa} = -57{,}4$ *Мгц*, $\chi_{bb} = 26{,}2$ *Мгц* (Goldstein J. H., Bragg J. K., Phys. Rev., 1949, 75, 1453) найдено $\delta = 0{,}06 \pm 0{,}004$, $\chi_{zz} = -72$ *Мгц*. Для II эксперим. значения $\chi_{aa} = -1656$ *Мгц*, $\chi_{bb} = 770$ *Мгц* (РЖХим, 1955, 42404); найдено $\delta = 0{,}03$, так что двоесвязность оценивается в 6% для I и 3% для II.

Т. Бирштейн

127. Исследование фосфонитрилхлоридов с помощью чисто квадрупольных спектров. Нэгита, Сато (Studies on phosphonitrile chlorides by their pure quadrupole spectra. Negita Hisao, Satou Sumio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 426—427 (англ.)

Исследованы квадрупольные спектры, обусловленные Cl^{35}, в $(PNCl_2)_3$ (I) и $(PNCl_2)_4$ (II). При 287°К в I и II имеет место поглощение при четырех различных частотах в интервале 27,6—27,9 и 27,2—28,6 *Мгц* соответственно. В случае тримера крайние линии более интенсивны чем средние; у тетрамера интенсивности всех линий одинаковы. По-видимому, можно предположить следующее распределение атомов Cl разного типа: $2+1+1+2 = 6$ для I и $2+2+2+2 = 8$ для II. Ионный характер связи P—Cl может быть определен как $\alpha = 1 - \nu/\nu_0$, где ν — частота поглощения, а $\nu_0 = 54{,}87$ *Мгц* — постоянная связи в атомарном Cl. Сравнение показывает, что ионный характер связи P—Cl в случаях I и II близок к значению α при $POCl_3$. Характер спектра I согласуется с тем фактом, что основным продуктом гидролиза I является $P_3N_3(OH)_2Cl_4$.

Т. Бирштейн

128. Интенсивность ядерных квадрупольных спектров твердых растворов. Монфис, Грожан (Intensité des spectres nucléaires quadripolaires des solutions solides. Monfils André, Grosjean Denise), Physica, 1956, **32**, № 6, 541—544 (франц.)

Предлагается следующий механизм обнаруженного ранее (РЖХим, 1956, 64255) влияния примесей на интенсивность квадрупольного резонанса (КР): молекулы примеси изменяют градиент поля электронов соседних атомов на их ядрах, что смещает частоту КР. В объеме, где смещение частоты больше полуширины линии, ядра не дают вклада в КР. Этот объем с центром на атоме примеси определяет эффективный объем (ЭО) примеси v. Интенсивность КР пропорциональна объему образца без ЭО и примесей. Если интенсивность без примесей равна 1, то уменьшение ее d_α, обусловленное числом dn атомов примесей, равно $(1 - \alpha)\, vV^{-1}\, dn$, где V — общий объем; отсюда $(1 - \alpha) = \exp(-v_r C)$, где C — молярная конц-ия примеси, v_r — отношение ЭО примеси к объему единичной n ClC_6H_4Br ячейки в-ва. Опыт показал, что интенсивность КР в n-C_6H_4Br, n-BrC_6H_4J, n-хлорфеноле, n-хлортолуоле, n-хлоранилине, нафталине хорошо описывается этой ф-лой; из кривых найдены значения v_r для этих в-в. Изменение частоты КР может быть обусловлено 1) механич. и 2) электрич. искажением решетки. В первых трех в-вах дипольные моменты связей $C - Cl\ (\mu_{C-Cl})$ и $C - X\ (\mu_{C-X})$ одинаковы, но различны атомные объемы v_X. Найдено, что v_r линейно возрастают с ростом $(v_X - v_{Cl})$. В остальных трех в-вах атомные объемы одинаковы, но различны μ: тогда v_r возрастает линейно с $(\vec{\mu}_{C-X} - \vec{\mu}_{C-Cl})^2$. Из этих графиков найдено, что $v_r = 41\,(v_X - v_{Cl})$ и $v_r = 48\,(\mu_{C-X} - \mu_{C-Cl})^2$.

К. Валиев

129. Ядерный квадрупольный резонанс соединений брома и иода. Имаэда (臭素及び沃素化合物の物四重極共鳴吸收. 今枝彬郎), 徳島大學工學部研究報告, Токусима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Scient. Papers Fac. Engng Tokushima Univ., 1955, № 6, 14—20 (япон.; рез. англ.)

Исследованы спектры ядерного электрич. квадрупольного резонанса Br^{79} и J^{127} в $LiBrO_3$, $NaBrO_3$, $KBrO_3$, $AgBrO_3$, $Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Sr(BrO_3)_2H_2O$, $Cd(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ba(BrO_3) \cdot H_2O$, $HgBrO_3$, $Mg(BrO_3)_2$, $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Co(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(BrO_3)_2 \cdot 5H_2O$, $CH_2BrCOOH$, J_2O_5 при комнатной т-ре и т-ре сухого льда. В некоторых группах периодич. системы частоты броматов металлов уменьшаются при увеличении атомного веса металла. Понижение частоты тем меньше, чем больше кристаллизационной воды содержится в соединении. Резюме автора

130. Электронный парамагнитный резонанс. Берте (La résonance paramagnétique électronique. Berthet Ginette), Cahiers phys., 1956, № 67, 6—18 (франц.)

Популярный обзор. Библ. 48 назв.

131. Соотношения для ядерной магнитной дипольной и электрической квадрупольной энергии. Браун, Паркер (Nuclear magnetic dipole and electric quadrupole energy relations. Brown L. Carlton, Parker Paul M.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1764—1767 (англ.)

Для сравнения экспериментально наблюдаемых частот переходов с ожидаемыми теоретически при наличии дипольного магнитного и квадрупольного электрич. взаимодействия предложен метод, состоящий в разложении теоретич. векового определителя по полиномам, коэфф. которых сравниваются с коэфф. идентичных полиномов, определенными по эксперим. частотам ν_i. По частотам ν_i могут быть построены выражения для уровней энергии F_i $\nu_i = F_{i+1} - F_i$ и построен вековой полином $(F - F_1)(F - F_2) \ldots (F - F_n) = F^n + a_1 F^{n-1} + \ldots + a_n = 0$ $(n = 2I + 1)$. Гамильтониан $H = -\mu H_0 - {}^1/_2 Q \nabla E$ может быть записан в системе xyz, в которой тензор градиента электрич. поля ∇E диагонален, через частоту ларморовой процессии $\nu_0 = \mu H_0 / Ih$, полярный ϑ и азимутальный φ, углы вектора H_0 в системе xyz, квадрупольное взаимодействие e^2Qq и параметр асимметрии градиента электрич. поля η. В собственном представлении I^2 и I_z отличны от нуля матричные элементы $H_{mm'}$, $H_{m,\, m\pm1}$; $H_{m,\, m\pm2}$. Вековое ур-ние $|H_{mm'} - F\delta_{mm'}| = 0$ может быть разложено

в ряд по степеням F, и коэфф. при F^k сравниваются с эксперим. значениями. Рассмотрено применение метода в случае чисто квадрупольного перехода в кристалле, при специально выбранных ориентациях H_0 относительно главных осей кристалла, при наличии как дипольного, так и квадрупольного взаимодействия, а также в случае молекулы типа асимметричного волчка.

Т. Бирштейн

132. **Спектры ядерного магнитного резонанса сопряженных ароматических углеводородов. Бернстейн, Шнейдер** (Nuclear magnetic resonance spectra of conjugated aromatic hydrocarbons. Bernstein H. J., Schneider W. G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 468—469 (англ.)

С целью установления магнитной эквивалентности или неэквивалентности атомов водорода в разных положениях колец исследован хим. сдвиг протонного резонанса в ряде сопряженных ароматич. углеводородов (по сравнению с циклогексаном) при частоте 40 *Мгц*. В случае линейно аннелированных аценов (нафталин, антрацен) тонкая структура спектра совпадает с предполагаемой на основании соображений симметрии (число атомов Н разных типов, соответственно, 4(α), 4(β) и 4(α), 4(β), 2 (мезо). Имеется качеств. согласие между спектральным положением сигнала и свободной валентностью атома углерода, с которым связан данный протон, сигнал наблюдается при тем большей частоте, чем больше свободная валентность. Столь простая связь отсутствует, однако, в случае нелинейно аннелированных фенов (пирен, фенантрен, бензофенантрен, перилен и др.), при этом соображения симметрии не могут объяснить наблюдаемые спектры. Спектр фенантрена может быть объяснен при предположении, что имеются две группы резонирующих атомов водорода, каждая из которых содержит эквивалентные атомы: атомы 4,5 и группа, включающая все остальные периферийные атомы. Аналогично могут быть объяснены спектры всех остальных фенов.

Т. Бирштейн

133. **Спектры ядерного магнитного резонанса SO_3F_2, SOF_4 и SOF_6. Дадли, Шулери, Кейди** (Nuclear magnetic resonance spectra of fluorine fluorosulfonate, thionyl tetrafluoride and pentafluorosulfur hypofluorite. Dudley F. B., Shoolery J. N., Cady G. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 568 (англ.)

На частоте 30 *Мгц* изучался магнитный резонанс ядер F^{19} в полученных ранее (РЖХим, 1956, 71382) в-вах: SO_3F_2 (I), SOF_4 (II) и SOF_6 (III). Измерялся хим. сдвиг (ХС) резонанса по отношению к перфтороциклобутану (IV). Приводимые далее ХС умножены на 10^6. Спектр I состоит из двух линий равной интенсивности (ХС— —369 и —169). При большом разрешении видно, что каждая из них — дублет. Этот спектр можно объяснить, если предположить для I структуру $SO_2F\cdot OF$. Спектр II (один пик с ХС=—226) указывает, что все атомы F эквивалентны. Это отвечает структуре $F_4S{=}O$ с четырьмя атомами F в углах основания 4-гранной пирамиды и атомом O в вершине, но не $SF_3\cdot OF$. Спектр III состоит из двух линий (ХС —312 и —130; при высоком разрешении они являются соответственно секстетом и дублетом; отношение интенсивностей ~ 1 : 5). Ему может отвечать лишь структура $SF_5\cdot OF$, причем группа OF дает секстет, а SF_5 — дублет. Несимметричность мультиплетных линий, возможно, вызвана заторможенным вращением OF вокруг SF_5. Авторы считают наиболее вероятной структуру III в виде октаэдра, в которой атомы F, связанные с S, могут обмениваться между экваториальным и аксиальным положениями. Поскольку отрицательные ХС указывают на отклонение характера связи в сторону ковалентности, а связь C—F в IV почти чисто ионная, то по возрастанию ковалентности связи можно расположить в следующем порядке: C—F, S—F, O—F.

Л. Шекун

134. **Различные времена релаксации и перенос энергии ядерных спинов в жидкостях. Уэрц, Джейн, Батдорф** (Multiple thermal relaxation times and nuclear spin energy transfer in liquids. Wertz John E., Jain P. L., Batdorf R. L.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 920—921 (англ.)

Химически неэквивалентные протоны в молекулах жидкости не только дают различные резонансные линии, но могут обладать различными временами релаксации для перехода из возбужденного в основное спиновое состояние. Это ведет к различным оптимальным значениям поля H_1 и к нарушению пропорциональности между интенсивностью линии и числом соответствующих протонов. При большом H_1 в CH_3OH наблюдались линии H в CH_3 и OH при росте H_0, при уменьшении H_0 линия OH исчезает, а линия CH_3 становится более интенсивной. При малых H_1 нет зависимости спектра от направления изменения H_0. Эффект может быть объяснен переносом энергии между спинами неэквивалентных ядер, благодаря чему населенности основного и возбужденного уровней стремятся выравняться.

Т. Бирштейн

135. **Эффект ядерной поляризации Оверхаузера и минимум возрастания энтропии. Клейн** (Overhauser nuclear polarization effect, and minimum entropy production. Klein Martin J.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1736—1739 (англ.)

Эффект Оверхаузера поляризации ядер в металлах (вызываемый переходами с изменением направления спинов при резонансном поглощении электронами квантов внешнего поля $h\omega = 2\mu_e H$, равных разности энергетич. уровней спинов во внешнем поле H), рассматривается с термодинамич. точки зрения. Стационарное состояние устанавливается благодаря взаимодействию спинов ядер и электронов, с одной стороны, и электронов с колебаниями решетки (термостата),— с другой; ему соответствует отношение вероятностей состояний спинов: $p_b/p_a = (a_{ba}e^{-(\varepsilon_b-\varepsilon_a)/kT} + c)/(c + a_{ba})$ — для электронов, $p_2/p_1 = (p_b/p_a)\, e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT} e^{-(\varepsilon_b-\varepsilon_a)/kT}$ для ядер, где (1, a), (2, b) относятся соответственно к двум спиновым ориентациям ядра и электрона, c и a_{ba} — вероятности перехода, обусловленные внешним полем и взаимодействием спинов. При отсутствии поля ($c = 0$) равновесное состояние определяется больцмановским распределением. При полном насыщении ядерное распределение определяется в основном электронным больцмановским фактором (эффект Оверхаузера). Рассматриваются условия, при которых выполняется принцип наименьшей скорости возникновения энтропии. В общем случае эти условия содержат некоторое соотношение между вероятностями p_a, p_b, p_2 и p_1. В стационарном состоянии этот принцип выполнен, причем $(dS/dt)_{мин} = [(\varepsilon_b - \varepsilon_a)/T]\, Nc\,(p_a - p_b)$, первый множитель соответствует возрастанию энтропии при абсорбции микроволнового кванта внешнего поля и превращении его в тепловую энергию колебаний решетки, второй определяет число абсорбированных квантов в единицу времени.

А. Зимин

136. **Магнитооптическое изучение сульфоксидов и сульфонов. Галле, Фойгт** (Étude magnétooptique des sulfoxydes et des sulfones. Gallais Fernand, Voigt Daniel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1292—1294 (франц.)

В магнитном поле напряженностью $50\cdot10^3$ *гс* при λ 5780 Å измерен эффект Фарадея у $(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$, $(C_3H_7)_2S$, $(C_4H_9)_2S$, $(CH_3)_2SO$, $(C_2H_5)_2SO$, $(C_3H_7)_2SO$, $(C_4H_9)_2SO$, $(CH_3)_2SO_2$, $(C_2H_5)_2SO_2$, $(C_3H_7)_2S_2O$, $(C_4H_9)_2SO_2$. Найдены значения молярной вращательной

способности $\rho_м$ (в 10^2 мин.; в скобках т-ра, при которой производились измерения для перечисленных в-в): 135,0 (20°), 193,2 (18,3°); 241,0 (17,5°), 291,5 (19,8°), 155,8 (19°), 201,9 (22,1°), 253,7 (25,4°), 303,9 (35,2°), 112 (в р-ре) 159,8 (73,2°), 210,1 (34°), 261,3 (46,8°). $\rho_м$ R_2SO в среднем на $+13 \cdot 10^{-2}$ мин. больше $\rho_м$ R_2S. Эта величина равна вкладу атома O, образующего ковалентную связь с атомом S. У R_2SO_2 $\rho_м$ в среднем на $-30 \cdot 10^2$ мин. ниже $\rho_м$ R_2S, так что вклад каждого атома O здесь отрицателен и равен $-15 \cdot 10^{-2}$ мин. Авторы полагают, что в R_2SO_2 связь S — O семиполярная.
Э. Бютнер

137. Анионы триарилбора. 1. Магнитное и криоскопическое исследование растворов одновалентного аниона тримезитилбора. Чжу Дин-ли, Уэйсман (Triarylboron anions. 1. Magnetic and cryoscopic studies of monovalent trimesitylboron anion solutions. Chu Ting Li, Weismann Theodore J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 23—26 (англ.)

Получена мононатриевая соль тримезитилбора (**I**) при взаимодействии последнего с Na или амальгамой Na в р-рах в тетрагидрофуране (**II**), эфире, бензоле (**III**) и циклогексане (**IV**). Магнитные и криоскопич. измерения показывают, что **I** в синем р-ре в **II** находится в виде мономера с неспаренным электроном, в **III** и **IV** в виде полимера (красного цвета) со средней степенью ассоциации, равной соответственно 5,7±0,4 и 5,0±±0,4. Из р-ра в **II** выделяются синие диамагнитные кристаллы, в которых ионные пары ассоциированы в рои ионов за счет кулоновских сил. При получении **I** в эфирном р-ре первоначально образующийся мономер переходит в ассоциированную форму. Показано, что устойчивость мономера **I** зависит от диэлектрич. постоянной р-рителя, увеличиваясь с ростом последней. В случае **IV** значительную роль играет стерич. фактор, препятствующий сольватации молекул **I**, что доказывается спец. опытами.
В. Алексанян

138. Дипольные моменты некоторых замещенных бензолов и пиридинов. Мурти (Dipole moments of some substituted benzenes and pyridines. Murty Ch. Radhakrishna), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B — C**)**15**, № 5, B260 (англ.)

Методом, описанным ранее (Le Fevre и др., J. Chem. Soc., 1950, 276), измерены в р-ре в C_6H_6 при 30° дипольные моменты ряда замещ. бензолов и пиридинов. Получены следующие значения (в *D*): *о*-, *м*- и *п*-фтортолуолы 1,30; 1,78; 1,88 соответственно; *м*-фторхлор-, *м*-фторбром- и *м*-фториодбензолы 1,52; 1,40 и 1,38; *о*- и *м*-хлорэтилбензолы 1,57 и 1,81; *о*-, *м*- и *п*-бромэтилбензолы 2,06; 2,03 и 2,08; 2- и 3-ацетилпиридины 2,85 и 2,53; 2-амино-3-метил- и 2-амино-4-метилпиридины 4,23 и 2,94; 2-амино-6-метил- и 2-амино-4,6-диметилпиридины 1,77 и 2,20.
М. Полтева

139. К химии полигалоциклогексанов. XLI. Дипольные моменты некоторых тетра- и гекса(гетеро)галоциклогексанов с конфигурацией *1Э2Э4А5А*, *1ЭА4ЭА* и *1ЭА2Э4ЭА5Э*. Римшнейдер, Шеплер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLI: Dipolmomente einiger Tetra- und Hexa(hetero)halocyclohexane der Konfiguration 1e2e4a5a, 1ea4ea und 1ea2e4ea5e. Kurze Mitteilung. Riemschneider R., Scheppler E.), Monatsch. Chem., 1955, **86**, № 3, 548—550 (нем.)

Определены дипольные моменты (при 25° в бензоле) и конфигурации следующих полигалоциклогексанов: α-1,2-дибром-4,5-дихлорциклогексана, т. пл. 173°, *1Э2Э* (Br) *4А5А* (Cl), μ 2,69 *D*; α-1,2,4,5-тетрахлорциклогексана, т. пл. 174°, *1Э2Э4А5А* (Cl), μ 2,45*D*; 1-бром-2,4,5-трихлорциклогексана, т. пл. 173°, *1Э* (Br) *2Э4А5А*(Cl), μ 2,66*D*; 1-бром-1,4,4-трихлорциклогексана, т. пл. 118°, *1Э* (Br) *1А4ЭА*(Cl), μ 0,2*D*; 1,1,4,4-тетрахлорциклогексана, т. пл. 125—126°, *1ЭА4ЭА* (Cl), μ 0; 1-бром-1,2,4,4,5-пентахлорциклогексана, т. пл. 156°, *1Э*(Br)*1А2Э4ЭА5Э* (Cl), μ 0,3*D*; 1,2,4,5-тетрабром-1,4-дихлорциклогексана, т. пл. 200°, *1Э2Э4Э5Э* (Br) *1А4А* (Cl), μ 0,3D; α-1,1,2,4,4,5-гексахлорциклогексана, т. пл. 146°, *1ЭА2Э4ЭА5Э*(Cl), μ 0,46*D*.
А. Золотаревский

140. Исследования строения молекул и дипольных моментов, проведенные Хигаси (удостоенные премии Японского химического общества). — (學會賞東健一・分子構造と双極子モーメントに關する研究)，化學と工業，Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 5, 191—193 (япон.)

Краткий обзор работ Кенити Хигаси. Библ. 41 назв.

141. Молярные рефракции некоторых комплексных ионов в растворе. Роджерс, Малик (The molar refractions of some complex ions in solution. Rogers Max T., Malik Jim G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6515—6517 (англ.)

Измерены показатели преломления при 20° разб. водн. р-ров различной конц-ии при λ 5461 A и рассчитаны молярные рефракции в *см³/моль* NaCl 9,40; KCl 11,68; NH_4Cl 12,86; NH_4BF_4 11,08; Na_2SiF_6 13,20; K_2SiF_6 17,40; NaF 2.60; HBF_4 6,14; $NaBF_4$ 7,63; K_2TiF_6 26,68; $K_3Fe(CN)_6$ 60,91 (λ 5893 A); $K_4Fe(CN)_6$ 69,06 (λ 5893 A). Найдены значения ионных рефракций (ИР) *см³/моль* (принято ИР Cl^- 8,26): BF_4^- (**I**) 6,45; SiF_6^{2-} (**II**) 10,8; TiF_6^{2-} (**III**) 20,0; $Fe(CN)_6^{3-}$ (**IV**) 51,0; $Fe(CN)_6^{4-}$ (**V**) 55,8; K^+ 3,32; Na^+ 1,20; NH_4^+ 4,60; H^+ — 0,30; F^- 1,40. Для **I** — **III** ИР совпадают с суммой атомных рефракций. Авторы делают вывод, что для этих ионов отрицательный заряд компенсируется уменьшением поляризуемости центрального атома при увеличении координационного числа. Сравнение ИР **IV** и **V** показывает, что увеличение отрицательного заряда на единицу соответствует в этом случае увеличению ИР на 4,83 *см³/моль*.
С. Самойлов

142. Диффракция электронов и ее применение для определения строения молекулы. Лу Цзя-си (電子衍射法及其在測定分子構型方面的應用・盧嘉錫)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 3—17 (кит.)

Популярная лекция.

143. Парахор и реохор монохлоруксусной кислоты. Катаева Л. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 1, 171—174

Измерен парахор монохлоруксусной к-ты (**I**) в интервале т-р 40—80°. Эксперим. значения парахора меньше теоретического, вычисленного в предположении отсутствия ассоциации, с применением групповых значений Гиблинга (171,3). Эффект упаковки равен 1,2—1,9%, что указывает на значительную ассоциацию **I**. Измерение реохора **I**, $R = M \cdot \eta^{1/8} \cdot d^{-1}$ (η — вязкость, d — плотность) также показывает большое расхождение между эксперим. значениями и вычисленными теоретически по групповым и атомным *R*, уменьшающееся с ростом т-ры.
А. Золотаревский

144. Теория взаимодействия внутреннего вращения с вращением молекулы как целого. II. Гамильтониан для нежесткого волчка с внутренним вращением. III. Нежесткие асимметричные волчки. Кайвелсон (Theory of internal over-all rotational interactions II. Hamiltonian for the nonrigid internal rotor. III. Nonrigid asymmetric rotors. Kivelson Daniel), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2230—2235, 2236—2243 (англ.)

II. В нежестком волчке с внутренним вращением возможны наряду с внутренним вращением частей молекулы колебания ядер, причем потенциальная

энергия нормальных колебаний и равновесные расстояния r_{0i} зависят от угла внутреннего вращения ϑ. Такая модель соответствует случаю, когда энергии связи внутри каждой из частей молекулы независимы, за исключением дополнительного электростатич. отталкивания частей. Потенциальная энергия молекулы может быть представлена суммой энергий «чисто» колебательного движения, не зависящей от ϑ (гармонический V_v и ангармонический V_{va} члены) — и энергии внутреннего вращения $V_{вн}$, обращающейся в нуль при $\vartheta = 0$. $V_{вн}$ может быть разложена в ряд Тейлора по смещениям ядер из положений равновесия $\delta r_i = r_i - r_{0i}$ и в ряд Фурье по ϑ. С точностью до членов второго порядка $V_v = V_0 + (^1/_2)\,\Sigma_{ij} K_{ij}\delta r_i \delta r_j$; $V_{va} = (^1/_2)\,\Sigma_{ijk} K_{ijk}\delta r_i \delta r_j \delta r_k + (^1/_2)\Sigma_{ijkl} K_{ijkl}\delta r_i \delta r_j \delta r_k \delta r_l$; $V_{вн} = (^1/_2)\Sigma_{ij}(V_1 + 2K_{ij} a_i \delta r_j + \beta_{ij} K_{ij} \delta r_i \delta r_j)(1 - \cos N\vartheta) + (^1/_2)\,V_2(1 - \cos 2N\vartheta)$. Равновесная конфигурация примерно соответствует значению $r_i = r_{0i} + a_i(1 - \cos N\vartheta)$, где r_{0i} — равновесное значение r_i при $\vartheta = 0$. Гамильтониан задачи имеет вид $H(\vartheta) = H_v + V_{va} + H_R + T + V_{вн}$, где H_v и H_R — гамильтонианы гармонич. осциллятора и жесткого волчка соответственно, T — кинетич. энергия внутреннего вращения, выражение которой через моменты кол-ва движения полного и внутреннего вращения определены ниже. Учитывая зависимость вращательных постоянных от δr, H_R и T могут быть разложены в ряд по степеням δr. Путем преобразования гамильтониана, включающего члены не выше второго порядка, колебание и вращение разделяются, и гамильтониан может быть представлен в виде суммы 1) чисто колебательных членов, характеризующих жесткий волчок с внутренним вращением с учетом несинусоидальной формы барьера, и зависимости барьера от колебаний, 2) члена, учитывающего центробежное возмущение и включающего моменты кол-ва движения полного и внутреннего вращения, и 3) членов, обусловленных взаимодействием полного и внутреннего вращения вследствие отталкивающих свойств барьера и вызывающих изменение равновесной конфигурации с ϑ. В случае симметричного волчка члены отталкивания сводятся к одному виду $2JF_v(m \mid 1 - \cos 3\vartheta \mid m)$, где m — псевдоквантовое число внутреннего вращения, $F_v = -\Sigma_i (B_{xx}^{(i)} + B_{yy}^{(i)})a_i$, $B_{xx}^{(i)} + B_{yy}^{(i)}$ — производные от вращательных постоянных по i-й координате симметрии.

III. Разработанная ранее для симметричного волчка (сообщение I, РЖХим, 1956, 9082) теория взаимодействия заторможенного внутреннего вращения с вращением молекулы как целого развита для случая нежесткого асимметричного волчка. Рассмотрены некоторые частные случаи. Для жесткой полусимметричной молекулы с внутренним вращением, т. е. молекулы, состоящей из одной асимметричной (1) и одной симметричной (2) группы, ось которой является главной осью инерции молекулы и осью внутреннего вращения (напр., CH_3NO_2), кинетич. энергия $2T = I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_{z1}\omega_{z1}^2 + I_{z2}\omega_{z2}^2$, где I_i — тензор инерции, ω_i — угловая скорость i-й группы ($i = 1, 2$), $\omega_{xi} = \omega_x$, $\omega_{yi} = \omega_y$, $I = I_1 + I_2$, xyz — главные оси инерции молекулы, z — ось внутреннего вращения. Гамильтониан $2H = [P_x^2/I_x + P_y^2/I_y + P_z^2/I_z] + \Pi^2 I_z/I_{z1}I_{z2} = 2H_R(\gamma - \theta I_{z2}/I_z) + 2H_I$, где $\gamma = \gamma_1 I_{z1}/I_z + \gamma_2 I_{z2}/I_z$, $\theta = \gamma_2 - \gamma_1$, γ_1 и γ_2 — углы внутреннего вращения групп 1 и 2, P_x, P_y, $P_z = -i(\partial/\partial\gamma)_\theta$ — компоненты полного углового момента, $\Pi = -i(\partial/\partial\theta)_\gamma$ — угловой момент внутреннего вращения, H_R — гамильтониан псевдожесткого волчка, переходящий в гамильтониан жесткого волчка $H_R(\gamma)$ при $\theta = 0$, H_I — гамильтониан внутреннего вращения. Матричные элементы гамильтониана ищутся с помощью функций $\Psi_{r\tau} = (2\pi)^{-1/2}\exp[i(-P_z I_{z2}/I_z + \tau)\theta]\Phi_r$, где τ — целое квантовое число, z — компоненты углового момента группы 2, а Φ_r — собственные функции $H_R(\gamma)$ (r — соответствует квантовым числам J, K_{-1}, K_{+1}). В таком представлении матрица $H_R(\gamma - \theta I_{z2}/I_z)$ диагональна по τ и r, матричные элементы не зависят от θ. H_I диагональна по τ, но не по r, однако при слабой асимметрии молекулы матричные элементы $(r' \mid H_I \mid r)$ малы. Потенциальная энергия $^1/_2 V_1(1 - \cos N\theta)$ диагональна по r, но не по τ. При малой асимметрии молекулы и высоком барьере хорошим приближением к правильным волновым функциям является $X_{mr} = \Sigma_\tau a(m)_{r\tau}\Psi_{r\tau}$, где m — псевдоквантовое число, заменяющее τ. Ур-ния для коэфф. $a(m)_{r\tau}$ аналогичны выведенным ранее (Koehler J. S., Dennison D. M., Phys. Rev., 1940, 57, 1006), решения находятся методом бесконечных дробей. Для жесткой полуасимметричной молекулы с внутренним вращением, т. е. молекулы, состоящей из асимметричной (1) и симметричной (2) групп, причем ось последней, являясь осью внутреннего вращения, не является главной осью инерции всей молекулы (CH_3OH), система координат выбирается так, что ось z параллельна оси симметрии C_2 и произведение инерции $I_{xy} = 0$ $H = \varkappa_R(\gamma - \theta I_{z2}/I_z) + \varkappa_I(\gamma - \theta I_z/_{2z}I)$; $\varkappa_R = \Sigma_{\alpha,\beta} B_{\alpha\beta} P'_\alpha P'_\beta$; $\varkappa_I = \Sigma B_x\{P'_\alpha \Pi\} + B_\pi \Pi^2 + {^1/_2}V_1 \times (1 - \cos N\theta)$, где { } означает симметризованное произведение, B — не зависящие от вращательных координат коэфф. Приближенные волновые функции x'_{rm} ищутся в виде суперпозиции функций $\Psi'_{r\tau}$, отличающихся от $\Psi_{r\tau}$ заменой P на P' и φ_r на φ'_r — собственные функции $\varkappa_R(\gamma)$. Определение коэфф. сводится к решению полученной ранее системы ур-ний (Burkhard D. G., Dennison D. M., Phys. Rev., 1951, 84, (408). Для нежесткого полусимметричного волчка с внутренним вращением использовано выведенное автором (см. выше) приближенное выражение гамильтониана. Энергия в первом приближении определяется как диагональные элементы гамильтониана, найденные с помощью функций x_{rm}, и представляется суммой следующих членов: 1) энергия полного и внутреннего вращения жесткого волчка с синусоидальным барьером внутреннего вращения, этот член включает параметры I_x, I_y, I_z, I_{z2}, V_1; 2) поправка на несинусоидальную форму барьера; 3) члены, обусловленные центробежным возмущением, связанным с внутренним вращением; параметры могут быть определены из нормальных колебаний, однако их расчет не тривиален, и в ряде случаев их следует рассматривать как эмпирические; 4) обычные члены, дающие центробежное возмущение и содержащие 7 параметров; 5) члены, зависящие от природы сил отталкивания, создающих барьер, и от характера зависимости равновесной конфигурации и потенциальных постоянных от θ. Общее выражение для энергии содержит слишком много параметров, чтобы можно было производить сравнение с экспериментом, поэтому рассмотрен спец. случай перехода $0_{00} \to 1_{01}$ в полусимметричной молекуле (CH_3NO_2). $\nu(0_{00} \to 1_{01}) = (1_{01}\langle H_R \rangle 1_{01}) \times [1 + F_1(m \mid 1 - \cos N\theta \mid m) + G_2(m \mid \Pi^2 \mid m)] + 2G_3 \times (m \mid \Pi^2 \mid m) + 2F_2(m \mid 1 - \cos N\theta \mid m)$, где $(1_{01}\langle H_R \rangle 1_{01})$ — энергия уровня 1_{01} жесткого волчка, m — определяет уровень внутреннего вращения. $\Delta m = 0$, F и G — по-

стоянные, которые определяются по нормальным колебаниям молекулы и по характеру сил, образующих барьер внутреннего вращения. Т. Бирштейн

145. **Ультрафиолетовый спектр поглощения паров оксалилхлорида; спектроскопическое доказательство существования поворотной изомерии. Сидман** (The ultraviolet absorption spectrum of oxalyl chloride vapor; spectral evidence for rotational isomerism. Sidman Jerome W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1527—1531 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии в $(ClCO)_2$ (I) исследован УФ-спектр газообразного I в длинноволновой области при 22—275°. В области 27000—33000 *см*$^{-1}$ наблюдается пять резких полос, которые по мере увеличения частоты все более маскируются сплошным поглощением. Разности частот этих полос составляют 1420—1460 *см*$^{-1}$. Кроме того, наблюдаются полосы, частоты которых представляют собой комбинации частот основных полос с 397 *см*$^{-1}$, от —494 до —509 *см*$^{-1}$, 77 *см*$^{-1}$ и —85 *см*$^{-1}$. С увеличением т-ры интенсивность полос обратимо уменьшается, а интенсивность сплошного фона увеличивается. В соответствии с результатами исследования температурной зависимости колебательного спектра I (Saksena B. D., Kagarise R. E., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 987) автор приписывает полосы *транс*-форме (C_{2h}) молекулы I, а сплошное поглощение — *цис*-форме (C_{2v}). Первая из пяти основных полос (27 189*см*$^{-1}$) отнесена к полосе O—O перехода $I^1A_u \leftarrow {}^1A_g$ *транс*-формы, а комбинационные частоты 1420—1460 *см*$^{-1}$ — полносимм. вал. кол. C = O в состоянии I^1A_u *транс*-формы. Проведено также приближенное отнесение остальных комбинационных частот и сравнение спектра и структуры I со спектрами и структурами $(CHO)_2$ и $(CH_3CO)_2$. О. Птицын

146. **Микроволновый спектр и внутренний барьер в ацетальдегиде. Линь Чжунь-цзя, Килб** (Microwave spectrum and internal barrier of acetaldehyde. Lin Chun Chia, Kilb Ralph W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 631 (англ.)

В диапазоне 15—40 *кМгц* исследован спектр CH_3CHO (I) и CD_3CDO (II), соответствующий вращательным переходам в низшем невырожденном состоянии крутильных колебаний, описывающемся гамильтонианом псевдожесткого волчка $H_A = b'P_x^2 + cP_y^2 + a'P_z^2$ и в первом вырожденном состоянии крутильных колебаний, описывающемся гамильтонианом нежесткого волчка. Найдено, что для соответствия с эксперим. данными барьер внутреннего вращения следует представить в виде $V = {}^1/_2V_3(1 - \cos 3\alpha) + {}^1/_2V_6(1 - \cos 6\alpha)$. Для I $V_3 = 1140 \pm 40$; $V_6 \approx 56$; для II $V_3 = 1100 \pm 70$; $V_6 \approx 89$ *кал*. Определено (в *Мгц*) для I a' 57160 ± 1000; b' 10165,10 ± 0,4; c 9100,0 ± 0,4; для II a' 34475 ± 700; b' 8577,9 ± 0,6; c 7531,4 ± 0,6. Для I вводилась поправка на центробежное возмущение с $D_J = -0{,}003$. В предположении о размерах группы CH_3(CH равен 1,10 A и $\angle$HCH = 109°28′) найдены следующие параметры альдегидной группы: CH 1,108 A; CO 1,226 A; CC 1,493 A; $\angle$CCH 119°45′; $\angle$CCO 124°5′; $\mu = 2{,}69$ *D*. Т. Бирштейн

147. **Зависимость между частотами валентных колебаний в инфракрасной области и расстояниями для водородной связи в кристаллах. Пиментел, Содерхолм** (Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals. Pimentel George C., Sederholm Charles H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 639—641 (англ.)

В развитие ранее опубликованных работ (РЖХим, 1953, 2738; 1956, 182) исследована зависимость между частотами вал. кол. в ИК-спектрах поглощения и расстояниями $R(A)$ для водородной связи в кристаллах. Эмпирически найдены линейные зависимости: для связи O — H . . . O $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$) $= 4{,}43 \cdot 10^3\,(2{,}84 - R)$, N — H . . . O $\Delta\nu = 0{,}548 \cdot 10^3\,(3{,}21 - R)$, N — H . . . N $\Delta\nu = 1{,}05 \cdot 10^3 \times (3{,}38 - R)$, где $\Delta\nu = \nu_O - \nu_H$, ν_O — частота вал. кол. мономера X — H в газовой фазе или в разб. р-рах в CCl_4 или в $CHCl_3$, ν_H — частота вал. кол. X — H в ИК-спектре твердого в-ва $\Delta\nu \to 0$ при возрастании R. А. Золотаревский

148. **Энергии межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей в ацетил-DL-норлейцин-N-метиламиде. Цубои** (アセチル-DL-ノルロイシンN-メチルアミドの分子間分子内水素結合とそのエネルギー・坪井正道），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 380—383 (япон.)

Получены р-ры различных конц-ий ацетил-DL-норлейцин-N-метиламида (I) в CCl_4 и $CHCl_3$ и определены частоты и молярные коэфф. поглощения вал. кол. связи N — H при 30, 45 и 60°. Из изменений интенсивности частоты N — H и найдено, что в р-рах CCl_4 с конц-ией < 0,0001 *моль/л* все молекулы I находятся в мономерной форме, частично в цепочечной, частично в кольцеобразной с внутримолекулярной водородной связью. Энергия и энтропия цепочечной конфигурации соответственно выше на 1,6 *ккал/моль* и 5,4 энтр. ед., чем для кольцевой конфигурации. При высоких конц-иях имеет место ассоциация за счет образования межмолекулярных водородных связей, энергия которых равна 3,9 *ккал/моль*. В р-рах в $CHCl_3$ различие в энергиях между указанными мономерными конфигурациями составляет 1,4 *ккал/моль* и энергия межмолекулярной водородной связи равна ~1,7 *ккал/моль*.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4641. Masaji Kubo

149. **Исследование ассоциации галоформов с основаниями методом инфракрасной спектроскопии. Глик** (An infrared study of haloform-base association Glick Richard E.), Chemistry and Industry, 1956, № 19, 413—414 (англ.)

Путем изучения смещения частоты вал. кол. C—H в ИК-спектрах исследована способность к ассоциации с триэтиламином (I) у фтороформа (II), хлороформа (III), бромоформа (IV) и иодоформа (V) в тетрахлорэтилене (VI) и в (I + VI) при 25° и конц-ии $CHHal_3$ 5%. Частота вал. кол. CH в (I + VI) смещается по сравнению со значениями в VI: у III на 110, у IV на 180 и у V на 170 *см*$^{-1}$. Пониженное значение $\Delta\nu$ у V объясняется стерич. затруднениями. Значения $\Delta\nu$ изменяются в порядке, соответствующем предположению о том, что существенную роль в образовании водородной связи играет анионоидное сверхсопряжение. Для I измерить $\Delta\nu$ не удается из-за малой растворимости. По способности к образованию водородной связи разные галоформы располагаются в следующем порядке: IV ≈ III > > I > II. А. Золотаревский

150. **Метод определения способности органических веществ к образованию водородных связей. Сандель** (Eine Methode zur Bestimmung des Wasserstoffbindungsvermögens von organischen Verbindungen. Sandell K. Bertil), Naturwissenschaften 1955, **42**, № 22, 605—606 (нем.)

Метод основан на зависимости величины коэфф. распределения (k) органич. в-в между водой и органич. р-рителем от прочности водородных связей (ВС). Мерой прочности ВС служит отношение величины k_g/k_a двух р-рителей, один из которых обладает только донорными свойствами, а другой — акцепторными свойствами. Соединения, содержащие свободные группы OH^-, образующие с эфиром прочные связи O . . . HO, характеризуются высоким значением отношения $k_{(C_2H_5)_2O}/k_{CHCl_3}$ (R) или $k_{(C_2H_5)_2O}/k_{C_2H_2Cl_4}$ (R'). Так, для *n*-оксибензойной

к-ты, резорцина, катехина, величины R' соответственно равны 1040, 146 и 47. В-ва, не содержащие свободных гидроксильных групп, образуют в основном связи типа O...HC (р-ритель) и N...HC (р-ритель). Так, для анилина, ацетона и ацетамида величина R соответственно равна 0,50; 0,12 и 0,25. Величины R (и R') для аминов и амидов (I) имеют один и тот же порядок. На этом основании авторы считают, что в органич. р-рителях I находятся в кето-форме. Значительная ассоциация I, по-видимому, только частично связана с образованием ВС. Н. Полянский

151. Дипольные моменты некоторых молекулярных соединений *n*-бензохинона. Сарна, Трехан, Сингх (Dipole moments of some molecular compounds of *p*-benzoquinone. Sarna H. R., Trehan P. N., Singh Sarjant), Res. Bull. Panjab. Univ., 1956, № 83, 4 (англ.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты молекулярных соединений в бензоле (в D) *n*-бензохинона с фенолом (1 : 2) 2,24, *n*-крезолом (1 : 2) 2,41, *n*-крезолом и фенолом (1 : 1 : 1) 2,31, *о*-крезолом и фенолом (1 : 1 : 1) 2,35, *о*-нитроанилином (1 : 2) 6,36, *n*-хлорфенолом (1 : 1) 2,57, β-нафтолом (1 : 1) 1,61, *о*-нитроанилином (1 : 1) 4,35 и *n*-нитроанилином (1 : 1) 6,05. А. Золотаревский

---

152 К. Таблица интегралов для квантовой химии. Т. 1. Прейсс (Integraltafeln zur Quantenchemie. Bd. 1. Preuss H. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1956, 162 S., 39.—DM) (нем.)

153 К. Прочность химических связей. Коттрелл Т. Л., Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1956, 282 стр., илл., 15 р. 30 к.

154 Д. Исследование инфракрасных спектров кристаллов со сложными ионами. Шултин А. А., Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1956

155 Д. Исследование функций возбуждения спектральных линий криптона, ксенона, неона и молекулярного водорода. Син Сан-Гук. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., МГУ, М., 1956

156 Д. Нулевые приближения и парциальные частоты задачи о колебаниях в молекуле и их применение к вычислению термодинамических функций галоидопроизводных метана. Свердлин А. С., Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. гос. пед. ин-т, Иваново, 1956

См. также: Структура молекул: неорганич. 646, 648, 669; органич. 751, 759, 810, 968; по рентген. данным 166, 172—177, 179, 184. Энергии связей 1156. Спектры 217, 412, 413, 645, 840, 874, 1024, 1037, 1039, 1062, 1075, 1107. Магнитные св-ва 326. Др. вопр. 631

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С Хейнман*

157. Могут ли существовать в природе такие кристаллы, которые по признакам симметрии относятся к одной сингонии, а по геометрическим константам—к другой? Шубников А. В., Зап. Всес. минерал. о-ва, 1956, 85, № 1, 108—109

Автор указывает, что при разделении кристаллич. в-в на сингонии в основе должны лежать, в первую очередь, соображения симметрии. Сингония кристалла, определенная на основании симметрии, может не соответствовать сингонии, установленной по его геометрич. константам (a, b, c, α, β, γ). Наблюдаемые в природе явления псевдосимметрии являются одним из примеров указанного несоответствия. Ю. Пятенко

158. Симметрия обратного пространства. Мак-Лаклан (Symmetry in reciprocal space. McLachlan Dan, Jr), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 318 (англ.)

Производится сопоставление симметрии прямого и обратного пространств. Ю. Пятенко

159. Определение пространственной группы монокристалла с одной установки на рентгеновском гониометре ЛИТМО-II. Снарский В. В., Яворский И. В., Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 93—103

Проведено исследование с целью проверки возможности определения пространственной группы и размеров элементарной ячейки кристаллов при помощи рентгеновского гониометра ЛИТМО-II с одной установки кристалла. Данные, полученные для кристаллов с известной структурой (SiO_2 и $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$), с достаточной точностью совпадают с ранее известными результатами, чем, по мнению авторов, подтверждается целесообразность описываемой методики. Г. Гольдер

160. К определению интегральной интенсивности отражений от монокристалла. Карадзоло, Барди (Contributo alla determinazione del potere integrale di riflessione dei monocristalli. Carazzolo Gianalvise, Bardi Renato), Ricerca scient., 1955, 25, № 9, 2588—2592 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Предложен метод измерения интегральной интенсивности отражений от монокристаллов с помощью модифицированного интегрирующего гониометра Вейссенберга (Wiebenga E. H., Smits D. W., Acta Crystallogr., 1950, 3, 265), позволяющего сократить экспозицию по сравнению со старой моделью камеры. Для оценки интенсивностей применен интегрирующий микрофотометр. Принцип упрощения интегрирующего гониометра Вейссенберга (ГВ): превращение двумерной асимметрии пятна в одномерную, достигаемой устранением вращения камеры интегрирующего ГВ. Время, необходимое для получения рентгенограмм этого типа, в 2,5—3 раза меньше экспозиций на обычном ГВ. Для проведения одномерного интегрирования фотометру придается приспособление, способное осуществлять перемещение в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Фотометрирование каждого пятна производится в течение 0,1 мин., точность измерений $\pm 2\%$. Т. Хоцянова

161. О выделении основных комбинаций знаков. Гуд (On the substantialization of sign sequences. Good I. J.), Acta crystallogr., 1954, 7, № 8-9, 603—604 (англ.)

Вульфсон (РЖХим, 1954, 44350) описал метод определения знаков структурных факторов центросимметричных кристаллов, основанный на выделении из 128 возможных комбинаций из семи знаков 16 таких основных комбинаций, из которых все остальные можно получить изменением одного знака. Предлагается метод для получения основных комбинаций из 2^m-1 знаков, из которых все возможные можно получить изменением одного знака. Частными случаями являются упомянутый $m = 3$, а также выделение из 32 768 возможных комбинаций из 15 знаков 2048 основных ($m=4$). Общую проблему можно сформулировать как выделение из всех возможных комбинаций n знаков основных комбинаций, из которых все остальные получались бы изменением r знаков. Общая проблема остается нерешенной. Д. Хейкер

162. Систематические погасания, обусловленные псевдосимметрией. Темплтон (Systematic absences corresponding to false symmetry. Templeton David H.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 199—200 (англ.)

Отмечается, что при некоторых особых положениях атомов в структуре наблюдаемые систематич. погасания определенных рефлексов *hkl* могут не отвечать истинной симметрии кристалла. Ю. Пятенко

163. Анизотропный фактор Дебая — Валлера в кубических кристаллах. Уэйсс, Де-Марко, Веремчук, Корлисс, Хастингс (An apparent anisotropic Debye-Waller factor in cubic crystals. Weiss R. J., DeMarco J. J., Weremchuk G., Corliss L., Hastings J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 42—44 (англ.)

При нейтронографич. и рентгенографич. исследовании порошков куб. кристаллов α-латуни и Cu обнаружено, что эксперим. величина интегральной интенсивности рефлексов не соответствует теоретич. величинам, если считать B в температурном факторе Дебая —Валлера $\exp[-2B(\sin\theta/\lambda)^2]$ зависящим только от характеристич. т-ры и T°K. Это несоответствие достигает значительной величины при определении в области от комнатной т-ры до т-ры жидкого N_2 интенсивности рефлексов (222) и (400): и в случае измерения их отношения и в случае изучения их температурной зависимости. Авторы полагают, что расхождение устранится, если считать B зависящим также и от кристаллографич. направления даже для куб. кристаллов. Р. Озеров

164. Прецизионные измерения изменений размеров в бериллии при облучении нейтронами. Бейкон, Вильсон (Precision measurement of dimensional changes in beryllia on neutron irradiation. Bacon G. E., Wilson S. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 844 (англ.)

Измерялись изменения параметров решетки BeO (**I**), графита (**II**) и металлич. Be (**III**). **I**. При облучении потоком $1\cdot10^{20}$ нейтронов/*см*² изменений не обнаружено; при $7\cdot10^{20}$ нейтронов/*см*² период *c* возрастает на 0,088±±0,003%, период *a*—на 0,033±0,002%. **II**. При облучении потоком $7\cdot10^{20}$ нейтронов/*см*² период *c* возрастает на 8%, а *a* уменьшается на 1%. Измерение изменений периодов **III** проводилось рентгенографически несколькими методами: по линиям под углами θ 81°—84° на различных излучениях и с введением стандарта. Установлено, что при том же потоке нейтронов Δ*c* 0,0039A и Δ*a* 0,0009A. Отмечается, что найденное анизотропное изменение периодов **III** отличается от почти изотропного теплового расширения (по рентгенографич. измерениям в интервале т-р (—195°)—(+20°), $\alpha_c = 4{,}3\cdot10^{-6}$, $\alpha_a = 4{,}0\cdot10^{-6}$/°C). Искажения снимаются на 20% при 8-часовом отжиге при 500° и на 95% — при 1100°. Р. Озеров

165. Рентгенографическое исследование монокристаллов карбида бора, облученных нейтронами. I. Таккер, Сенио (X-ray scattering by neutron-irradiated single crystals of boron carbide. I. Tucker Charles W., Jr, Senio Peter), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 7, 371—378 (англ.)

Уточнены и интерпретированы эксперим. данные, кратко изложенные ранее (РЖХим, 1955, 42486). Исследование методами Лауэ, Вейссенберга (и Дебая) монокристаллов (и порошков карбида бора, облученных нейтронами (интегральная доза до 10^{20} тепловых нейтронов на 1 *см*²), показало наличие эффектов: а) сжатие решетки на 1,38% по оси *c* и расширение на 0,89% по оси *a*; б) анизотропный температурный фактор (по направлению *c* в 6 раз больший, чем по направлению *a*); в) значительное диффузное рассеяние вокруг многих узлов обратной решетки. Эффекты а) и б) обусловлены тем, что в цепи, состоящей из трех атомов C, при нейтронной бомбардировке смещается средний атом; это приводит к сближению двух крайних атомов C друг с другом и к соответствующему смещению связанных с ними атомов B. При отжиге (700—900°) смещенный атом C становится более подвижным и возвращается на свое обычное положение. При этом снимаются почти все наблюдаемые рентгеновские эффекты. Оставшееся диффузное рассеяние и небольшой анизотропный температурный фактор авторы приписывают наличию атомов He^4 и Li^7, образующихся по р-ции B^{10} (*n*,α) Li^7, и вакансий, возникающих в результате смещения атомов B. Качеств. интерпретация наблюдаемых эффектов дана на основе модели изотропных дефектов решетки (Huang K., Proc. Roy. Soc., 1947, **A190**, 102). А. Брегер

166. Параметр решетки и коэффициент теплового расширения тория. Джеймс, Страуманис (Lattice parameter and coefficient of thermal expansion of thorium. James W. J., Straumanis M. E.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 4, 376—379 (англ.)

Величина параметра решетки Th (чистоты 99,86%) определена асимметричным методом в интервале 10—60° на излучении Cu-K_α. Коэфф. линейного расширения α $11{,}6\cdot10^{-6}$ град. в этом температурном интервале. При 38,2° на графике теплового расширения наблюдается излом; никаких предположений относительно его природы не делается. При 25° ρ(рент.) 11,724 ± 0,004, *a* 5,0843±0,0001 A, наименьшее межатомное расстояние Th—Th 3,5952 A. Р. Озеров

167. Искажения кристаллической решетки в твердых растворах кобальта и палладия в железе. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 3, 391—394

Изучены искажения кристаллич. решетки в сплавах Fe-Pd (4ат.% Pd) и Fe-Co (5, 10, 20, 30, 35 и 50 ат.% Co). Существование искажений и их характер исследовались по ослаблению функции атомного рассеяния (*f*-кривой) указанных сплавов в сравнении с чистыми металлами при разных т-рах. *f*-кривая измерялась по рентгенограммам порошков, снятым со стандартом на излучении Fe-K_α и Co-K_α. Установлен рост искажений в сплавах Fe-Co при увеличении конц-ии Co до 20%, после чего наступает насыщение. Характер искажений при 50% Co объяснен процессами упорядочения. Проведено разделение искажений на статич. и динамич. Ослабление *f*-кривой в сплаве Fe-Co (20% Co) связано со статич. искажениями (неупорядоченные смещения атомов из положений равновесия вследствие различия атомных радиусов компонент). Ослабление *f*-кривой в сплаве Fe-Pd обусловлено частично статич., частично динамич. искажениями (изменением характеристич. т-ры). Тип искажений связан со строением диаграммы состояний. А. Кацнельсон

168. Структуры соединений Th_2Cu, $ThCu_2$, Th_2Zn и $ThHg_3$. Бензигер, Рандл, Сноу (Structures of the compounds Th_2Cu, $ThCu_2$, Th_2Zn and $ThHg_3$. Baenziger N. C., Rundle R. E., Snow A. I.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 93—94 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структур Th_2Cu (**I**), $ThCu_2$ (**II**), Th_2Zn (**III**) и $ThHg_3$ (**IV**). При исследовании использовался метод порошка. Результаты: **I** — тетраг. с *a* 7,28, *c* 5,74A, структурный тип $CuAl_2$; Cu в 4 (*a*) 0,0$^1/_4$, Th в 8 (*h*) *x*, $^1/_2$ + *x*, 0, $x=^1/_6$. **II** — тетраг. с *a* 4,35, *c* 3,47A, структурный тип AlB_2; Th в 1 (*a*) 0,0,0, Cu в 2 (*d*) $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$. **III** — изоморфен с **I**, *a* 7,60, *c* 5,64A. **IV** — гексаг., *a* 3,38, *c* 4,72A; структура сходна со структурой UHg_3 (Rundle R. E., Wilson A. J. C., Acta crystallogr., 1949, **2**, 148). Ю. Пятенко

169. Соединения со структурой типа α-U_3O_8. Холсер (Compounds with the α-U_3O_8-type structure. Holser William T.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 196 (англ.)

Установлена принадлежность структуры окислов γ-Nb_2O_5 (I) и β-Ta_2O_5 (II) к структурному типу α-U_3O_8 (III). По мнению автора, все три соединения имеют не гексагональную (Milne J. H., Amer. Mineralogist., 1951, **36**, 415), а ромбич. (псевдогексагональную) решетку с параметрами: I a 6,71; b 3,96, c 4,15 A; II 6,19, 3,65, 3,94 A; III 6,20, 3,67, 3,90 A. Отмечается наличие дополнительных линий, не поддающихся индицированию на основе указанной решетки. Предполагается, что причины возникновения этих линий — сверхструктура. Р. Озеров

170. Рентгенографическое исследование явлений распада в сплавах алюминий-цинк-магний при 7% цинка и 3% магния. Граф (Étude aux rayons X des phénomènes de précipitation dans l'alliage aluminium-zinc-magnésium à 7 % de zinc et 3% de magnésium. Graf René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1311—1313 (франц.)

Исследование явлений распада сплава Al-Zn-Mg проведено на монокристаллах в монохроматическом излучении. Образцы закаливались в воду, начиная с 460°, а затем старились при различных т-рах в течение месяца. После старения при обыкновенной т-ре наблюдались следы диффузии, аналогичные получаемым для сплавов Al-Cu-Mg (Lambot H., Rev. Metallurg., 1950, **47**, 709) и соответствующие состоянию предраспада. После закалки твердость, равная в среднем 59 $кГ/мм^{-2}$ повышается до 115 $кГ/мм^{-2}$. Короткая обработка при 200° приводит к исчезновению следов диффузии, и твердость вновь падает к значению ее после закалки. При т-рах между 100 и 135° характер диффузии меняется, ее интенсивность возрастает и наблюдается постепенное выпадение фазы $MgZn_2$. Твердость достигает очень высоких значений (максимум 164 $кГ/мм^{-2}$ при 135° через 6 час.). При т-рах >175° следы $MgZn_2$ становятся отчетливыми с начала старения. Начиная с 200° фаза $MgZn_2$ переходит в равновесную фазу $Al_2Mg_3Zn_3$. При 300° доля $MgZn_2$ становится малой, и можно наблюдать непосредственное образование $Al_2Mg_3Zn_3$. На порошкограммах линии $MgZn_2$ становятся видимыми при 135° через 48 час. При увеличении т-ры от 135 до 250°, при различной продолжительности обработки, величина частичек растет, соответственно, от 100 до 1500 A. Параметр твердого р-ра мало меняется до 100°, но при 135° после выдержки в течение нескольких часов изменение параметра становится заметным. Г. Гольдер

171. Кристаллография двух соединений, содержащих окислы меди и молибдена. Томас, Херцог, Мак-Лаклан (The crystallography of two compounds containing the oxides of copper and molybdenum. Thomas Ivor D., Herzog Arno, McLachlan Dan, Jr), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 316—317 (англ.)

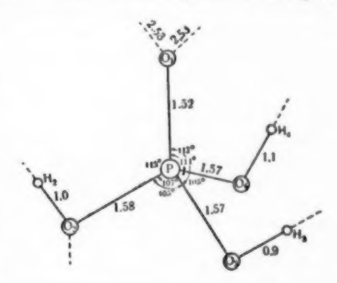
Путем сплавления нитрата меди с молибдатом аммония получены 2 смешанных окисла: $Cu_3Mo_2O_9$ (I) и $Cu_3Mo_2O_8$ (II). При плавлении шихты наблюдается обратимое выделение O_2, соответствующее переходу I в II. Иглообразные кристаллы I сине-черного цвета получаются при медленном охлаждении расплава смеси с 66 мол. % CuO в атмосфере O_2; в отсутствие O_2 получаются агломераты кристаллов II неправильной формы. Параметры решетки: I a 7,78, b 14,64, c 6,90A, ρ (рент.) 4,454, ф. гр. Pna; II 11,02, 17,58, 5,03A, 3,4802, $P2_12_12_1$. Р. Озеров

172. Кристаллическая структура дититаната бария, $BaO \cdot 2TiO_2$. Гаррисон (The crystal structure of barium dititanate, $BaO \cdot 2TiO_2$. Harrison F. W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 6, 495 — 500 (англ.)

$BaO \cdot 2TiO_2$ (I), образующий игольчатые кристаллы, был изучен методами качания, вращения и Вейссенберга (излучение Cu - K_α). I принадлежит к моноклинной сингонии: a 9,410±0,004; b 3,930±0,001 (вдоль оси иголочки), c 16,892±0,013A, β 103°2′±3′, ф. гр. $A2/m$, $z = 6$. Координаты атомов (определены из двумерных проекций Паттерсона и Фурье) $Ba_{(2)}$ в 2 (a) 000; $O_{(5)}$ в 2 (d) $^1/_2$ $^1/_2$ 0. Остальные атомы в 4 (i) $x0z$ с параметрами: $Ba_{(1)}$ $x = 0{,}482$; $z = 0{,}130$; $Ti_{(1)}$ 0,195; 0,669; $O_{(1)}$ 0,195; 0,169; $Ti_{(2)}$ 0,127; 0,293; $O_{(2)}$ 0,127; 0,793; $Ti_{(3)}$ 0,286; 0,462; $O_{(3)}$ 0,286; 0,962; $O_{(4)}$ 0,416; 0,322; $O_{(6)}$ 0,209; 0,563; $O_{(7)}$ 0,072; 0,396; $O_{(8)}$ 0,374; 0,712. Атомы Ti окружены по вершинам октаэдра 6 атомами O, атомы Ba — 12 атомами O. Расположение атомов подобно найденному в $BaTiO_3$. Л. Ковба

173. Кристаллическая структура фосфорной кислоты. Фурберг (The crystal structure of phosphoric acid. Furberg Sven), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1557—1566 (англ.)

Предварительное сообщение о структуре H_3PO_4 (РЖХим, 1955, 20643) было основано на Фурье-проекциях вдоль двух осей. Уточнение координат атомов произведено последовательными разностными синтезами и методом наименьших квадратов. На проекциях (F_0 — F_c)-рядов разрешены атомы H. Группа PO_4 представляет слегка искаженный тетраэдр (с сохранением тригональной симметрии). Три связи P—O (1,57A) автор считает близкими к двойным, однако промежуточными между двойными и ординарными, а четвертую — «чистой» двойной связью.



Молекулы H_3PO_4 соединены водородными связями, их длины: $O_{(2,4)}$—$H_{(2,4)}$ ...$O_{(1)}$ 2,53 A (связь между гидроксилом и «кето»-кислородом), $O_{(3)}$ —$H_{(3)}$ ...$O_{(2)}$ 2,84 A (связь между двумя гидроксилами). Полученные результаты сравниваются с независимо полученными данными (РЖХим, 1956, 15365). С. Бацанов

174. Структура дитионита. Дьюниц (Structure of dithionite. Dunitz J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 878—879 (англ.)

Приводится краткое сообщение о результатах рентгенографич. исследования безводн. дитионита $Na_2S_2O_4$. Параметры решетки: a 6,404, b 6,559, c 6,586A, β 119°31′, $Z = 2$, ф. гр. $P2/c$. Детали структуры определены по разностным синтезам электронной плотности. Величины факторов достоверности: R_{hk0} 0,098, R_{h0l} 0,063, R_{0kl} 0,106. Анион $(S_2O_4)^{2-}$ имеет симметрию C_{2v} и образован двумя группами $(SO_2)^-$, соединенными слабой связью S — S. Межатомные расстояния: S — O 1,496 и 1,515, S — S 2,389A; валентные углы O — S — S 98°01′ и 99°23′. Ю. Пятенко

175. Кристаллография и структура $BeSO_4$. Коккорос (Kristallographie und Struktur von $BeSO_4$. Kokkoros P.), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **6**, № 1—2, 116—119 (нем.)

Монокристаллы $BeSO_4$, полученные медленным испарением р-ра $Be(OH)_2$ в H_2SO_4, исследованы методом Вейссенберга: a 4,485, c 6,90A, $Z = 2$, ф. гр. $I\bar{4}$.

Координаты атомов: Be в 0 $^1/_2$ $^1/_4$; S в 0 0 0; O в общем. положении (найдено методом проб) с $x = 0,14$, $y = 0,24$, $z = 0,13$. В структуре имеются тетраэдры $[BeO_4]$ и $[SO_4]$. Межатомные расстояния (в A): S—O 1,53; Be—O 1,56; O—O 2,49—2,51 (в SO_4-тетраэдре) и 2,50—2,65 (в BeO_4-тетраэдре). На воздухе кристаллы $BeSO_4$ постепенно превращаются в мелкокристаллич. $BeSO_4 \cdot 4H_2O$.

Л. Ковба

176. Кристаллическая структура моногидрата йодата церия. **Айберс** (The crystal structure of ceric iodate monohydrate. I b e r s J a m e s A.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 225—231 (англ.)

Проверка и уточнение данных по структуре $Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$ (I) (Wells A. F., Acta crystallogr., 1949, **2**, 128). Кристаллы **I** относятся к моноклинной сингонии, a 9,57±0,01, b 14,92, c 8,00 ± 0,02A, β 97° 35′±15′, $z = 4$, ρ 4,89 ± 0,03, ρ(рент.) 5,03, ф. гр. $P2_1/n$. Особое внимание обращалось на возможно более точное определение интенсивности рефлексов. Кроме обычных факторов интенсивности, учитывалось поглощение (Evans H. T., Jr, Ekstein M. G., Acta crystallogr., 1952, **5**, 540). Положение атомов определялось из трехмерной функции Паттерсона и уточнялось с помощью дифференциального синтеза. Структура состоит из отдельных тригональных йодатных групп; межатомные расстояния внутри этих групп: J—O 1,77—1,86 (среднее 1,82 A), среднее O—O 2,74 A. Средний угол O—J—O 97°8′. Группы JO_3 окружают атом Ce так, что с двумя различными атомами Ce соединены два атома O от каждой группы, третий атом O изолирован. Атом Ce имеет 7 соседних атомов O на расстоянии 2,18—2,41 A и один на расстоянии 2,82 A; при этом атомы O образуют сильно искаженную антипризму Архимеда. Атомы O окружают атомы J, образуя искаженный октаэдр (3 O на расстоянии 2,5—3,1 A), причем в этом участвуют также атомы O молекул H_2O.

Р. Озеров

177. Кристаллическая структура дигидрата дитионата Na. **Мартинес, Гарсия-Бланко, Ривуар** (Crystal structure of sodium dithionate dihydrate. M a r t í n e z S., Miss, G a r c í a-B l a n c o S., R i v o i r L.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 145—150 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ (I). При исследовании использовались методы вращения и Вейссенберга (излучение $Cu\text{-}K_\alpha$). Параметры решетки: a 6,42, b 10,75, c 10,62 A, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$. Координаты атомов в структуре определены по проекциям Паттерсона и электронной плотности с последующим уточнением по разностным синтезам Фурье. Основу структуры **I** составляет построенный по каркасному плану мотив из Na-октаэдров (4 O + $2H_2O$), соединяющихся друг с другом как по вершинам, так и по ребрам. Расстояние Na—O внутри октаэдров колеблется в пределах 2,28—2,64 A. Каждый атом S в структуре окружен по искаженному тетраэдру 1S+3O; расстояния в ионе $(S_2O_6)^{2-}$ S—S 2,16, S—O 1,45—1,46 A. Средняя величина угла S—S—O 103°.

Ю. Пятенко.

178. О дебаеграммах стромейерита и о синтезе этого минерала путем спекания. **Прувo** (Remarque sur le spectre de Debye et Scherrer de la stromeyerite et sur la synthèse de ce minéral par frittage. P r o u v o s t J e a n), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 217—219 (франц.)

Смесь порошка Ag с кусочками ковеллина подвергалась давл. 7000 $кГ/см^2$, а затем нагревалась до нескольких сот градусов в атмосфере инертного газа. При т-ре 430° имеет место образование стромейерита, контролируемое появлением характерных оптич. свойств этого минерала (своеобразная окраска и сильная анизотропия). Дебаеграмма полученного образца идентична картине, даваемой стромейеритом тасманийского месторождения и искусств. минералом, синтезированным исходя из смеси S, Ag и Cu. Спекание ковеллина с Ag при т-рах выше 430° приводит к образованию твердых р-ров различного состава.

Т. Хоцянова

179. Кристаллическая структура $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$. **Комияма** (The crystal structure of potassium tetranitro-diammine-cobaltiate (III), $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$. K o m i y a m a Y o s h i m i c h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 300—304 (англ.)

Рентгенографически (развертки нулевых слоевых линий вдоль координатных осей, λ Fe) исследованы кристаллы $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$. Параметры решетки: a 11,38, b 12,95, c 6,76, ρ 2,107, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Положение всех атомов найдено по проекциям Паттерсона и Фурье (R равно соответственно 0,165, 0,185 и 0,235 для отражений $hk0$, $0kl$ и $h0l$). Межатомные расстояния и валентные углы внутри комплексного иона (в A): Co—NH_3 2,00; Co—N 1,96; $N_{(1)}$—O 1,24, 1,23; ∠ONO 115°; $N_{(2)}$—O 1,21, 1,26; ∠ONO 116°; $N_{(3)}$—O 1,22, 1,20; ∠ONO 118°; $N_{(4)}$—O 1,23, 1,20; ∠ONO 124°; O—O (в группе NO_2) 2,08; 2,10; 2,08; 2,14; расстояния 8 (K—O) 2,79—3,26. Комплексный ион имеет *транс*-строение; конфигурация комплекса аналогична найденной в $Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (Wells A. F., Z. Kristallogr., 1936, **A95**, 74; РЖХим, 1954, 14206). Плоскости групп NO_2 наклонены к плоскости атомов N под углами 58°, 56°, 42° и 86°. Комплексные ионы образуют слои, перпендикулярные оси b, за счет NH...O (2,87 и 2,97A) связей между группами NH_3 и атомами O соседних комплексов.

Э. Гилинская

180. Необычный комплекс монтмориллонита. **Грин-Келли** (An unusual montmorillonite complex. G r e e n e-K e l l y R.), Clay Minerals Bull., 1955, **2**, № 13, 226—232 (англ.)

Комплексы монтмориллонита с пиридином по своим физ.-хим. особенностям и структуре зависят от межслоевых обменных катионов. Na- и Li-монтмориллониты при насыщении пиридином дают комплекс с базальным межплоскостным расстоянием 23,3 кX. Существенное участие в образовании комплекса принимает вода. Миним. состав насыщающего элемента можно представить ф-лой $[(C_5H_5N)_4(H_2O)_2]$ на каждый ион Na^+. От Na-монтмориллонита получено до двадцати порядков отражений $00l$, которые были использованы для построения одномерных синтезов. Они четко выделили силикатный слой и 5 пиков межслоевого пространства. Последние, однако, не могут быть интерпретированы как 5 слоев пиридина и лучше согласуются с предположением, что катионы Na^+ окружены 4 атомами N из молекул пиридина и двумя молекулами воды. Плоскость $[Na(C_5H_5N)_2(H_2O)_2]$ параллельна силикатному слою, две другие молекулы C_5H_5N перпендикулярны к нему.

Б. Звягин

181. Эмпирическое определение состава элементарной ячейки минералов семейства фриделита. **Хей** (The empirical unit-cell contents of the friedelite family. H e y M a x H.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 1-2, 134-138 (англ.)

Пересматриваются выведенные ранее ф-лы, характеризующие состав элементарных ячеек минералов семейства фриделита (РЖХим, 1956, 6201). Суммируя литературные данные по полному хим. анализу, определению плотности и размеров элементарной ячейки минералов этой группы, автор приходит к следующим выводам. 1. Элементарная ячейка пиромалита и манганопиросмалита содержит: $2[(Mn, Fe)_8Si_6O_{15}(OH, Cl)_{10}]$. 2. Для шаллерита ф-ла имеет вид: $4[(Mn, Fe)_8As_{2-x}Si_6(O, OH, Cl)_{26}]$, где; $x \sim 0,6$; O:(OH, Cl) от 2,2 до 1,9. 3. Из 8 анализов фриделита следует, что содержание воды не постоянно, но вся вода является неотъемлемой

частью минерала; содержание элементарной ячейки фриделита отражает ф-ла: $6[(Mn, Fe, Mg, Zn, Ca)_{8-x}Si_{6-y}(O, OH)_{15}(OH, Cl)_{10}]$, где x и y могут достигать 0,3; дефицит валентности балансируется замещением O на OH, до 10 (OH) на элементарную ячейку. 4. Феррошаллерит автор рекомендует рассматривать как самостоятельный вид с ф-лой элементарной ячейки, близкой к $6[(Mn, Fe)_8As_{1,5}Si_6O_{18}(OH, Cl, O)_8]$. Правильное соотношение этих 4 видов остается неясным. Г. Сидоренко

182. Исследование кристаллической структуры антигорита. Зуссман (Investigation of the crystal structure of antigorite. Zussman J.), Mineral. Mag., 1954, **30**, № 227, 498—512 (англ.)

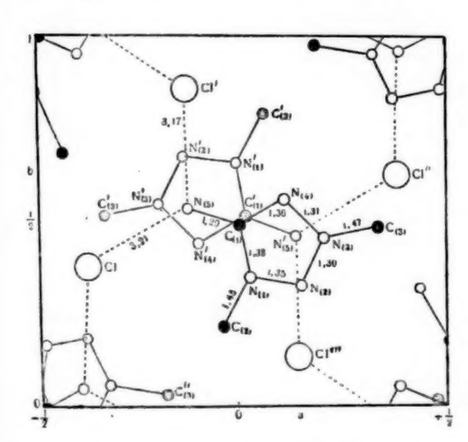
См. РЖФиз, 1955, 19082.

183. Кристаллическая структура цоизита. Фесенко Е. Г., Руманова И. М., Белов Н. В., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 171—196

См. РЖХим, 1956, 6202

184. Кристаллическая структура хлористоводородной и бромистоводородной солей 1,3-диметил-5-иминотетразола. Брайден (The crystal structure of the hydrochloride and hydrobromide salts of 1,3-dimethyl-5-iminotetrazole. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 4, 211—217 (англ.)

Рентгенографически исследованы хлоргидрат (I) и бромгидрат (II) продукта метилирования 2-метил-1,5-аминотетразола, оказавшегося, как показало исследование, не 1,2-диметил-5-иминотетразолом, а 1,3-диметил-5-иминотетразолом. I и II образуют ромбич. кристаллы с параметрами: I *a* 10,90, *b* 9,60, *c* 6,58 A, ρ(изм.)1,43, ρ(рент.) 1,443; II 11,21, 9,82, 6,71 A, 1,69,



1,745, Z = 4, ф. гр. *Pbnm*. Структура определена с помощью трехмерных функций Паттерсона и Фурье. Определение длин связей показывает, что все связи (кроме $N—CH_3$) в молекуле промежуточны между двойной и ординарной. Тетразольное кольцо представляет собой слегка искаженный плоский правильный пятиугольник. Ионы Cl расположены в одной плоскости с тетразольным кольцом, образуя водородные связи с NH_2-группой. Следовательно, атомы H NH_2^+-группы лежат в той же плоскости. Некоторые расстояния CH_3—Cl меньше суммы радиусов (3,47—3,67 вместо 3,80 A). Контакт $CH_3 — CH_3$ дает обычное расстояние 4,02 A. Основу структуры представляют колонки молекул вдоль оси 2_1 с ионами Cl в промежутках между колонками. В. Пахомов

185. Новый рациональный метод измерения структурного фактора в нейтронографическом анализе. Лауд (A new rationale of structure-factor measurement in neutron-diffraction analysis. Lowde R. D.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 151—155 (англ.)

Предлагается новый метод измерения интегральной интенсивности отражений нейтронов с использованием белого излучения (Лауэ-метод) и с возможностью работы с пульсирующим источником. Автор считает предлагаемый метод более простым и быстрым по сравнению с обычно употребляемым методом вращения. Р. Озеров

186. Аномальное поглощение медленных нейтронов и рентгеновских лучей в почти совершенных монокристаллах. Ноулс (Anomalous absorption of slow neutrons and X-rays in nearly perfect single crystals. Knowles J. W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 61—69 (англ.)

С помощью подробно описанного нейтронного спектрографа изучалось поглощение γ-лучей, получаемых в результате р-ции Ca(*n*, γ), в почти совершенном кристалле $CaCO_3$ (∼ 5 *см* толщиной). Максим. изменение интенсивности γ-лучей в 2,5 ± 0,6% обнаружено при углах θ, близких к Лауэ-отражению. С использованием динамич. теории поглощения построена дисперсионная кривая для γ-лучей, согласующаяся с эксперим. данными. Изучалось также поглощение нейтронов (λ 1,30A) кристаллом $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (толщиной 2 *мм*); оно сравнивалось с поглощением рентгеновских лучей (λ 0,708 A). Вблизи Лауэ-отражения наблюдалось заметное уменьшение поглощения рентгеновских лучей; у нейтронов оно отсутствовало. Найденный эффект объяснен на основе мозаичной структуры кристалла. Р. Озеров

187. Таммовские связанные состояния электронов на поверхности кристалла и поверхностные колебания атомов решетки. Лифшиц И. М., Пекар С. И. (Die Tammschen gebundenen Elektronenzustände an der Kristalloberfläche und die Oberflächensch wingungen der Gitteratome. Lifschiz I. M., Pekar S. I.), Fortschr. Phys., 1956, **4**, № 3, 81—114 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 31780.

188. Влияние электромагнитного и корпускулярного излучений на свойства твердых тел. Хёллер (Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Korpuskularstrahlung auf die Eigenschaften von Festkörpern. Höller Paul), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 7, 459—468 (нем.)

Обзор, посвященный влиянию излучений на хим. и физ. свойства изоляторов, полупроводников и металлов. Библ. 21 назв. А. Хейнман

189. Тепловые колебания кристаллов и диффракция нейтронов. Мошинский. (Vibraciones termicas de los cristales y la difraccion de neutrones. Moshinsky Marcos), Rev. mexicana fis., 1954, **3**, № 1, 1—23 (исп.; рез. англ.)

Продолжено теоретич. исследование (Rev. mexicana fis., 1953, **2**, 137) диффракций нейтронов решеткой, атомы которой колеблются с определенной частотой. Анализ распространен на тепловые колебания и проведен на основе полуклассич. представлений, поскольку состояние нейтрона описывается волновой функцией, удовлетворяющей ур-нию Шредингера, а колебания решетки описываются на основе классич. представлений. Взаимодействие нейтронов с колеблющимися ядрами описывается функцией, зависящей от мгновенных положений ядер, а следовательно, и от времени. Путем решения ур-ния Шредингера, включающего время, получены упругие и неупругие дифференциальные поперечные сечения рассеяния и сравнены с данными, полученными ранее (Weinstock R., Phys. Rev., 1944, **65**, 1). А. Хейнман

190. Об энергетическом спектре колебаний неупорядоченных кристаллов. Лифшиц И. М., Сте-

панова Г. И., Фіз збірник. Львівськ. ун-т, Физ. сб. Львовск. ун-т, 1955, вып. 1 (6), 84—94

Предложен метод вычисления спектральной плотности колебаний атомов решетки, составленной из различных изотопов одного элемента. Рассмотрена идеализированная простая решетка, все колебания которой совершаются в одном направлении. А. Хейнман

191. **Адиабатическая форма теории возмущений в задаче о взаимодействии двух частиц с квантовым полем. Москаленко В. А.,** Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 103—114

По методу адиабатич. теории возмущений рассмотрена задача о взаимодействии двух частиц с квантовым полем. Рассмотрены задачи об экситоне в ионном кристалле и о биполяроне, причем исследование ведется в приближении метода эффективной массы. Для поляризующего экситона исследован энергетич. спектр системы и оценено, что эффективная масса экситона равна $\sim 10^6\ m$ для щелочногалоидных кристаллов и $10\ m$ для Cu_2O (m — масса электрона). Для биполярона рассмотрены случаи полного спина $S = 0$ и $S = 1$. Для обоих случаев энергия основного состояния больше энергии двух поляронов, разведенных на бесконечность; что указывает на неустойчивость биполярона. С. Тябликов

192. **Подвижность медленных электронов в полярных кристаллах. Лоу, Пайнс** (Mobility of slow electrons in polar crystals. Low Francis E., Pines David), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 414—418 (англ.)

Методом промежуточной связи исследовано взаимодействие электрона с фононным полем в полярном кристалле. При вычислении матричных элементов, соответствующих рассеянию электрона, в качестве волновых функций начального и конечного состояний использованы функции полярона (РЖФиз, 1954, 2697). Найдено выражение для подвижности полярона, справедливое при т-рах во много раз меньших дебаевской: $\mu = (2\alpha\omega)^{-1}(e/m)(1+\alpha/6)^{-3}f(\alpha)\exp(\hbar\omega/kT)$, где ω — частота оптич. колебаний, α — константа взаимодействия электронов с фононами, $f(\alpha)$ — медленно меняющаяся функция, значения которой близки к $^3/_4$ при $3 < \alpha < 6$. Ш. Коган

193. **Закон Фриделя в динамической теории дифракции. Мияке, Уеда** (Friedel's law in the dynamical theory of diffraction. Miyake Shizuo, Uyeda Ryozi), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 335—342 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 25506.

194. **Межслоевые связи в слоистых структурах. Холсер** (Interlayer bonding in a layer structure. Holser William T.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 1—2, 155—160 (англ.)

По ранее описанному методу (Høјendahl Kr., Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd., 1938, **16**, № 2) подсчитана электростатич. энергия внутри слоя структуры CdJ_2. Сопоставлением с полной энергией структуры (Pinsker Z. G., Acta Physicochim. URSS, 1943, **18**, 311, 477; 1945, **20**, 121) подсчитаны доли: электростатическая, ван-дер-ваальсова и энергия отталкивания, приходящиеся на межслоевую связь. Установлено, что истинные значения межслоевых энергий отталкивания и электростатич. взаимодействия меньше расчетных значений, и это указывает на то что связь Cd — J в значительной степени имеет гомеополярный характер. Таким образом, взаимосвязь слоев в основном осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами, а электростатич. силы вне слоев играют незначительную роль. Отмечается, что в гидроокислах, относящихся к тому же структурному типу, замещения диполей существенно не меняют электростатич. энергию; изменения c/a связаны с соотношением размеров катионов, а не с изменением энергии связи слоев. Б. Звягин

195. **Энергия решетки солей, образованных ионами с восьмиэлектронной внешней оболочкой. Капустинский А. Ф., Яцимирский К. Б.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 941—948

В ф-ле для подсчета энергии кристаллич. решетки $U = 287{,}2\ [\Sigma nZ_K Z_A/(r_K + r_A)][1-\rho/(r_K + r_A]$ (Капустинский А. Ф., Ж. общ. химии, 1943, **13**, 497) значение репульсивного коэфф. ρ зависит от суммы ионных радиусов $\rho = 0{,}345 - 0{,}00870\ (r_K + r_A)^2$. С учетом этого эмпирич. выражения получено ур-ние: $U = 287{,}2 \times [\Sigma\, nZ_K Z_A/(r_K + r_A)][1 - 0{,}345/(r_K + r_A) + 0{,}00870 \times (r_K + r_A)]$, которое дает значения U, совпадающие с эксперим. данными с точностью до 2% для солей типа MX и MX_2. Ур-ние дает удовлетворительные результаты и для солей типа MX_3. Значительные отступления наблюдаются при расчетах для солей с резко выраженной поляризацией катионов. Вычислены U для окислов, сульфидов и селенидов металлов I и II главных групп периодической системы Менделеева. Подсчитаны также значения электронного сродства атомов O, Se и S. Л. Шамовский

196. **Энергия решетки фтористого водорода. Цицишвили Г. В.,** Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 9, 687—690

Энергия решетки U фтористого водорода, равная теплоте сублимации при 0°K, представлена как сумма дипольного U (дип.),· дисперсионного U (дис.), индукционного U (инд.) и отталкивательного U (от.) взаимодействий и изменения нулевой энергии ΔU_0 при переходе газ → твердое тело: $U = U$ (дип.) $+ U$ (дис.) $+ U$ (инд.) $+ U$ (от.) $+ \Delta U_0$. U (дип.) вычислено из эффективных зарядов химически связанных атомов H и F, а U (дис.) — по модифицированной автором (Сообщения АН ГССР, 1946, **XII**, № 1—2, 11) ф-ле Лондона—Слейтера — Кирквуда. U (инд.) определяли обычным путем, U (от.) оценивали на основании электронографич. данных, а ΔU_0 — на основании спектроскопич. данных. Получено $U = 5{,}3$ *ккал/моль*. Расчет на основании термич. данных по закону Гесса дает $U = 3{,}3$ *ккал/моль*. А. Хейнман

197. **Свойства графита. Смит** (Properties of graphite. Smith E. A.), Nuclear Engineering, 1956, **1**, № 3, 125—127 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Обсуждаются механич., термич. и электрич. свойства графита в связи с температурными изменениями, а также зависимость этих свойств от кристаллич. структуры. А. Кацнельсон

198. **Вычисление энтропий дефектов решетки. Хантингтон, Шерн, Вайда** (Calculation of the entropies of lattice defects. Huntington H. B., Shirn G. A., Wajda E. S.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1085—1091 (англ.)

Изменение энтропии ΔS кристалла при образовании дефектов (атомных вакансий, междуузельных атомов) вычислено для гранецентрированной решетки Cu. ΔS выражено через отношения собственных частот идеальной решетки ν_{i0} и решетки с дефектом ν_{if}: $\Delta S = k\Sigma\ln(\nu_{i0}/\nu_{if})$. Ввиду сложности задачи отыскания ν_{if} использован приближенный метод. ΔS складывается из трех частей. Первая часть ΔS_1 обусловлена локальными колебаниями ближайших соседей дефекта. Частоты ν_{if} этих колебаний вычислены на основе эйнштейновской модели несвязанных осцилляторов в предположении, что между ионами решетки действуют силы отталкивания, убывающие по экспоненте. Изменение свободной энергии тех частей решетки, которые находятся сравнительно далеко от дефекта, вычислено с помощью теории упругости. Соответствующее ΔS_2 с

помощью ур-ния Гиббса — Гельмгольца выражено через производные от упругих постоянных кристалла по т-ре. ΔS_3 связана с наличием граничного условия — равенства нулю давления на поверхности кристалла. Во всех случаях ΔS_3 по абс. величине меньше и противоположна по знаку ΔS_1. Суммарное $\Delta S/K$ равно 0,8 для междуузельного атома, 1,47 для атомной вакансии в узле и 0,93 для атомной вакансии в седловидной точке (при перескоке). Ш. Коган

199. **Измерение беспорядочных нарушений решетки и электрического сопротивления в системе ThO_2—La_2O_3. Хунд** (Messungen der unregelmässigen Gitterstörung und des elektrischen Widerstandes im System ThO_2 — La_2O_3. Hund F.), Z. anorg. und allgem. Chem., 1953, **274**, № 1—3, 105—113 (нем.)

На основе измеренных (ионизационным методом) интенсивностей рентгеновских интерференций определены величины $B = 8\pi^2 u^2$, характеризующие нарушения (сдвиги атомов) в решетке смешанных кристаллов ThO_2—La_2O_3 с содержанием 25,0 и 46,6 мол. % La_2O_3, равные соответственно 0,45 ± 0,04; 0,75 ± 0,03 и 1,52 ± 0,03·10^{-16} *см*². По ф-ле Дебая — Валлера подсчитаны величины B с учетом только тепловых колебаний структурных единиц кристаллов. Они оказались равными для тех же составов 0,30; 0,33 и 0,35 10^{-16} *см*². Сравнением обеих групп цифр получены величины ΔB, обусловленной увеличением дефицитов кислорода в решетке. На тех же образцах изучена температурная зависимость уд. электрич. сопротивления, произведено сопоставление между уд. сопротивлением и измеренными величинами B. Электропроводность кристаллов объяснена электролитич. проводимостью за счет дефекта кислородных ионов. С. Бацанов

200. **Фотохимическое и термическое образование центров окраски в кристаллах азида калия. Томпкинс, Янг** (The photochemical and thermal formation of colour centres in potassium azide crystals. Tompkins F. C., Young D. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A 236**, № 1204, 10—23 (англ.)

Оптически прозрачные пластинчатые (8×8×1 *мм*) кристаллы KN_3 (**I**) получали охлаждением насыщ. при 45° водн. р-ров до 20° со скоростью ~0,5 *град/мин*. В результате облучения УФ-лучами с λ 253 *мμ* (граница собственного поглощения лежит ~258 *мμ*) при —196° кристаллы окрашиваются в сиреневый цвет и разлагаются с выделением N_2 и осаждением K в решетке. Спектр поглощения окрашенных кристаллов исследован в области λ 350—1000 *мμ* и интервале т-р от —196 до +300°. На основании аналогии со спектром поглощения аддитивно и радиационно окрашенного KCl произведена идентификация отдельных полос поглощения и дана детальная картина фотохим. и термич. процессов в **I**. При —196° образуются F-центры (интенсивная полоса при 550 *мμ*), V-центры (полоса при ~375 *мμ*) и агрегаты F-центров (R- и M-центры при 725 и 760 *мμ*), расположенные на дислокациях и по границам субструктуры. При —78° V-центры соединяются с частью F-центров, а при 0° оставшиеся F-центры агрегируют на дислокациях, образуя R'-центры. Последние при 60° превращаются в нити металлич. K толщиной в 2—3 атома, которые при 276° превращаются в колл. центры, идентичные зародышам, образующимся при термич. разложении азидов. Опыты на прессованных таблетках и сублимированных пленках подтверждают эти выводы. Способность **I** к окрашиванию сильно уменьшается с возрастом образцов, что приписано ассоциации изолированных анионных и катионных вакансий в нейтр. пары. А. Хейнман

201. ***V*-центры в метафосфатном стекле. Басу** (V-centers in metaphosphate glass. Basu Sadhan), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 9, 196 (англ.)

Метафосфатное стекло, содержащее ~7% S, обнаруживает широкую полосу поглощения в области 570—600 *мμ*, обусловленную молекулами S_2 (Otley, Weyl, J. Appl. Phys., 1952, **23**, 499). При рентгенизации эта полоса уменьшается и становится более диффузной в результате захвата электрона на S_2. Одновременно появляется слабая, но отчетливая полоса при 340 *мμ*, приписанная V-центрам (РЖХим, 1956, 31770). F-полоса не появляется вследствие захвата электронов на S_2. Метафосфатные стекла, содержащие Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} и Ni^{2+}, после рентгенизации также обнаруживают V-полосу при 340 *мμ* до появления F-полосы, что приписано захвату электрона этими ионами. А. Хейнман

202. **Дихроизм *F*- и *M*-полос поглощения в KCl. Дорн, Хейвен** (Dichroism of the F and M absorption bands in KCl. Doorn C. Z., van, Haven Y.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 753 (англ.)

Аддитивно окрашенный кристалл KCl, резко охлажд. до 20°C и выдержанный при этой т-ре в течение некоторого времени, облучался несколько минут при 77° K светом с λ 5461A, падающим в направлении [100] и поляризованным в направлении [011]. В результате облучения поглощение в области M-полосы (λ 8100A) возрастает для света, поляризованного в направлении [011], и уменьшается для света, поляризованного в перпендикулярном направлении [011]. В области F-полосы (λ 5400A) дихроизм имеет обратный знак. При ~77°K дихроизм сохраняется несколько часов, но исчезает при нагревании до 200°K. Облучение в области M-полосы дихроизма не вызывает. F-полоса в кристаллах, не подвергающихся выдерживанию при 20°C, не обнаруживает дихроизма. Сделан вывод, что анизотропные M-центры ориентируются вдоль осей симметрии 2-го порядка. Также ориентируются центры, ответственные за дихроизм в области F-полосы, и поэтому эти центры не могут быть отождествлены с F-центрами, обусловливающими F-полосу в кристаллах, не выдержанных при 20°C. А. Хейнман

203. **Отжиг радиационных эффектов в хлориде натрия, облученном протонами большой энергии. Кобаяси** (Annealing of irradiation effects in sodium chloride irradiated with high - energy protons. Kobayashi Koichi), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 348—355 (англ.)

Монокристаллы NaCl, отоженные при 650°, облучали в темноте при ~20° 350-*Мэв* протонами (интегральная доза ~10^{12} —10^{16} *см*$^{-2}$) и измеряли их сопротивление ρ, запасенную энергию E и оптич. поглощение. Кривая зависимости ρ (облуч.) / ρ (необлуч.) от т-ры при нагревании облученного образца со скоростью 2 *град/мин* имеет максимумы при 150 и 250°. При 400° ρ (облуч.) падает до значения ρ (необлуч.). В том же интервале т-р измерено кол-во E, выделяющейся при отжиге. Обнаружены три стадии отжига: 20—150°, 150—250° и 250—400°. Кривая $dE / dT = f(T)$ имеет максимумы при 100, 200 и 310°. Рассмотрены механизмы отдельных стадий, особенно 2-й, при которой наблюдается значительное выделение энергии и изменение спектра поглощения. В спектре поглощения облученного кристалла имеются F-, M-, R_2- и V_3-полосы, а также полосы при 840 и 925 *мμ*. Оценено, что 1 протон на 1 *см* пути создает ~ 10^3 катионных и анионных вакансий. Результат сравнивается с существующими теориями действия излучения на кристаллы. А. Хейнман

204. **О природе тепловых вспышек. Таккер, Сенио** (On the nature of thermal spikes. Tucker Charles W., Jr, Senio Peter), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 3, 207—209 (англ.)

Сплав U с 2 ат.% Cr закаливали от 720° для фиксации β-фазы или отжигали при 470° для получения мелкозернистой α-фазы. Образцы обоих типов облучали тепловыми нейтронами в реакторе до интегральной

дозы $1,4 \cdot 10^{18}$ нейтронов на 1 *см*^{2}. Рентгенографич. путем установлено, что облучение не вызывает превращений $\alpha \to \beta$ или $\beta \to \alpha$. Это доказывает неприменимость терминов «нагревание» и «плавление» к процессам, происходящим в местах локализации тепловых вспышек. Это согласуется с теоретич. расчетами, которые показывают, что продолжительность (10^{-11} сек.) и протяженность (20 атомных диаметров) тепловых вспышек в металлах слишком малы, чтобы могло произойти зародышеобразование и рост кристаллов новой фазы, даже если средняя «т-ра» вспышки превышает т-ру плавления. Область тепловой вспышки рассматривается как зона сильного искажения решетки, в которой происходят перемещения атомов, по быстро восстанавливается структура и ориентация окружающего кристалла после того, как кинетич. энергия вспышки будет передана окружающим атомам. А. Хейнман

205. **К вопросу об определении энергии активации диффузионных процессов. Кришта л М. А.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, 2, № 2, 303—308

Проведен анализ ур-ния для температурной зависимости скорости роста новой фазы при реакционной диффузии и показано, что значения энергии активации сложного процесса, рассчитанные из простой экспоненциальной ф-лы $V = A \exp(-Q/RT)$, могут быть использованы для определения лимитирующего звена процесса только в случае независимости от т-ры функции $F(c) = \Delta c' / (\Delta c\rho'' / \rho' + \Delta c' / 2)$, где Δc — разность конц-ий в старой и новой фазах на поверхности их раздела, а $\Delta c'$ — разность конц-ий в новой фазе на границе со старой и на наружной поверхности, т. е. градиент конц-ий, при котором происходит диффузия. Предложена методика расчета величин, позволяющих найти лимитирующее звено для случая $F(c) = f(T)$.

А. Хейнман

206. **Диффузия цинка в монокристаллы серебра. Завацкий, Жомо** (Diffusion of zinc in single crystals of silver. Sawatzky A., Jaumot F. E., Jr), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1627—1629 (англ.)

Коэффициенты диффузии D измеряли методом послойного радиометрич. анализа. Для устранения зависимости D от конц-ии диффундирующего элемента использован препарат, содержащий Zn^{65} высокой уд. активности. Использование монокристаллов высокой степени совершенства исключало диффузию по структурным неоднородностям. В интервале т-р 640—925° $D = 0,54 \exp \cdot (-41\,700 / RT)$ *см*^{2}/*сек*. Ошибка измерения D не $> \pm 2\%$, $D_0 \pm 10\%$ $Q \pm 0,5\%$. Анализируя свои результаты и сравнивая их с литературными данными (РЖХим, 1956, 3245) по диффузии Cd в Ag, авторы делают вывод, что различие атомных радиусов диффундирующих элементов не сказывается на энергии активации диффузии и незначительно влияет на D_0. С. Клоцман

207. **Диффузия водорода через железо и бинарные железо-хромовые и железо-никелевые сплавы при высоких давлениях и температурах. Щербакова А. А.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 879—884

Установлено, что скорость диффузии H_2 через пластинки сплавов Fe-Cr (0,97—41% Cr) и Fe-Ni (1,29—98,84% Ni) при давл. 100 *ат* и т-ре 200—600° описывается ур-нием $v = K \exp(-E/RT)$. E сплавов Fe-Cr не зависит от состава и равна 8000—9000 *кал* на 1 *г-атом* водорода. E сплавов Fe-Ni с содержанием 1,29—20,05% Ni имеет такое же значение, т. е. практически не отличается от E для Fe-армко (9300); для сплавов с содержанием 73,86—90,76% Ni $E \approx 12000$. Для сплавов Fe-Cr v минимальна при 19% Cr. Для сплавов Fe-Ni v имеет максимум при $\sim 6\%$ Ni и минимум при $\sim 74\%$ Ni.

А. Хейнман

208. **Скорости поверхностной самодиффузии на основных гранях монокристалла меди. Хаккерман, Симпсон** (Rates of surface self-diffusion over the principal planes of a single crystal of copper. Hackerman Norman, Simpson Norman H.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 5, 628—633 (англ.)

Исследована поверхностная самодиффузия радиоактивных изотопов Cu вдоль граней (100), (110) и (111) крупных монокристаллов Cu. Коэфф. диффузии близок к $\sim 10^{-5}$ *см*^{2} *сек*, но заметно различается для разных граней, а также для различных осей на грани (100). Такие же различия наблюдаются, по-видимому, для диффузии вдоль различных осей на грани (110), но не вдоль осей грани (111). Предложен механизм диффузии. А. Хейнман.

209. **Рентгенографическое исследование реакционной диффузии в бинарных системах, образованных медью с галоидами, с фосфором и кремнием. Архаров В. И., Мардешев С.**, Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 3, 510—516

210. **Рентгенографическое исследование реакционной диффузии в системе медь— цинк. Архаров В. И., Мардешев С.**, Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 3, 517—522

211. **Рентгенографическое исследование структуры сублимированных пленок меди в высоком вакууме. Кит** (An X-ray study in high vacuum of the structure of evaporated copper films. Keith H. D.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 2, 180—192 (англ.)

Описана стеклянная камера для работы при низких т-рах в высоком вакууме. Пленки Cu толщиной 2000 А, сублимированные в высоком вакууме на стеклянную подкладку, состоят из агрегатов беспорядочно ориентированных микрокристаллитов с номинальным размером ~ 40 А. Этот размер воспроизводим и почти не зависит от в-ва подкладки при —183°. В результате отжига до комнатной т-ры в вакууме в отсутствие O_2 и других активных газов происходит быстрое и необратимое увеличение размеров зерен до $\geqslant 400$ А. Хемосорбция насыщ. монослоя O_2 при —183° до отжига препятствует рекристаллизации. и размер зерен не превышает 60 А. Меньшие кол-ва адсорбированного O_2 сильно замедляют рекристаллизацию, однако в течение нескольких дней зерна достигают почти такого же размера, как в отсутствие O_2. Сделан вывод, что монослой O_2 препятствует делокализации и поверхностной диффузии атомов Cu. Рассмотрены возможные механизмы рекристаллизации. А. Хейнман

212. **Беспорядок в α-AgJ. Йост, Нёльтинг** (Die Fehlordnung im α-AgJ. Jost W., Nölting J.), Z. Phys. Chem. (BRD), 1956, 7, № 5-6, 383—385 (нем.)

Выше точки превращения $\beta \to \alpha$ (144,6° по Тубандту) происходит спекание кристаллитов α-AgJ, что, по мнению авторов, нельзя объяснить только одной высокой подвижностью катионов. Во всей области устойчивости α-AgJ наблюдается аномально высокая уд. теплоемкость (5—15 *кал*/*моль град*). Коэфф. самодиффузии ионов $(J^-)^{131}$ в α-AgJ при т-ре $> 150°$ дается ф-лой $D = D_0 \exp(-Q/RT)$; в этой ф-ле $Q = 16,2$ *ккал*/*моль*, а $D_0 = 4,41 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}*сек*$^{-1}$. Хотя D ионов J^- на 4—6 порядков ниже D ионов Ag^+, он достаточно велик для объяснения наблюдаемых аномалий. Энергия образования дефекта E_f, вычисленная из добавочной уд. теплоемкости, равна 14—20 *ккал*/*моль*, что согласуется со значением E_f, вычисленным по ф-ле $Q = E_f / 2 + E_s$, где E_s — высота энергетич. барьера для диффузии ионов J^-. А. Хейнман

213. **Связь между количественным составом, фактором размера и стабильностью интерметаллических фаз. Крипякевич** (Зв'язок між кількісним складом, фактором розміру і стабільністю інтер-

металічних фаз. Крип'якевич П. І.), Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 79—83 (укр.; рез. русс.)

Колич. состав интерметаллич. фаз с сильно выраженным неметаллич. типом связи, никельарсенидных фаз, а также электронных соединений определяется валентностью компонентов. Колич. состав интерметаллич. фаз с плотнейшими упаковками атомов различного размера (типы W_6Fe_7, $MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$, $CaZn_5$, $NaZn_{13}$ и др.) определяется фактором размера атомов: содержание компонента с атомами меньшего размера (компонента *X*) возрастает с увеличением отношения атомных радиусов $k = r_R/r_X$. Если в системе имеются две или больше фаз с плотнейшей упаковкой атомов различного размера, то, как правило, они сильно различаются по своей термич. стабильности. Наиболее стабильной является фаза, состав которой более близок к составу, оптимальному для образования плотнейшей упаковки в данной системе (напр. в системе Mg — Zn с $k = 1{,}17$ фаза $MgZn_2$ более устойчива, чем MgZn и Mg_2Zn_{11}, а в системе Ce — Ni с $k = 1{,}47$ $CeNi_5$ более устойчива, чем $CeNi_2$); стабильность такой фазы ($MgZn_2$, $CeNi_5$) связана с отсутствием напряжений в структуре.

П. Крипякевич

214. Внутреннее трение в металлах. Лёшнер (Innere Reibung bei Metallen. Löschner G.), Technik, 1956, **11**, № 4, 289—300 (нем.)

215. Об объемной упругости некоторых ионных кристаллов. Гладковский В. А., Родионов К. П., Физ. металлов и металловедение, 1956, **2**, № 2, 222—224

216. Свободные атомы в твердом азоте, сконденсированном при 4,2°K из газового разряда. Бройда, Льютс (Abundance of free atoms in solid nitrogen condensed at 4.2° K from a gas discharge. Broida H. P., Lutes O. S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 484—485 (англ.)

Продолжены исследования (РЖХим, 1955, 31020) свойств твердого азота, полученного конденсацией продуктов газового разряда в N_2 (газ) в коллекторе при 4,2° K. Установлено, что синее послесвечение, наблюдаемое при нагревании конденсата, происходит в интервале 28—35° K. Получены кривые изменения т-ры во времени в процессе нагревания конденсированных продуктов разряда и конденсированного молекулярного азота. Первая кривая обнаруживает резкий начальный скачок т-ры от $\sim$10 до $\sim$45° K, приписанный рекомбинации атомов N в конденсате. Из величины скачка относительно второй кривой ($\Delta T \approx 20$°K) вычислено, что конц-ия атомов N равна $\sim$0,2%. Аналогичным методом установлено, что конц-ия атомов O в конденсате из продуктов разряда в O_2 равна 1%.

А. Хейнман

217. Спектр комбинационного рассеяния кристаллизационной воды в кристалле $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при низкой температуре. Вейль-Маршан (Spectre Raman de l'eau de cristallisation du chlorure d'aluminium hexahydraté, à basse température. Weil-Marchand Annette), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 21, 1456—1458 (франц.)

В естественном и поляризованном свете исследован спектр комб. расс. монокристалла $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при —150°. Обнаружено 9 полос (часть которых вырождена): 1643 (*A* + *E*), 3051 (*A*), 3042 (*E*), 3078 (*E*), 3150 (*A* + *E*), 3300 (*A* + *E*) $см^{-1}$. Частоты полос плохо совпадают с измеренными в другой работе (РЖХим, 1953, 2759) при комнатной т-ре. Так как при охлаждении полосы резко сужаются, то можно полагать, что цитированные данные менее точны. Внесены коррективы в интерпретацию полос исследованного кристалла. Учтены связанность колебаний каждой из молекул H_2O, а также возможности резонансного расщепления. В предположении, что каждая связь групп OH ориентирована по направлению к ближайшему атому Cl, вычислены коэфф. интенсивностей. Они плохо согласуются с результатами измерений. Невозможно найти ориентацию молекул H_2O, совместимую с опытными данными. Это приписано настолько сильной деформации молекул H_2O в кристалле, что они не сохраняют никаких элементов симметрии.

Я. Бобович

218. Оптическое поглощение меди и серебра при 4,2°K. Бьонди (Optical absorption of copper and silver at 4.2°K. Biondi Manfred A.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 964—967 (англ.)

Поглощение Cu и Ag в интервале 0,3—3,3 μ измерено при 4,2° K, когда классич. свободный пробег электронов проводимости значительно больше глубины проникновения электромагнитного поля. В ИК-области (λ > 1,5 μ) поглощательная способность не зависит от λ и равна 0,0050 для Cu и 0,0044 для Ag, в хорошем согласии с теорией.

А. Хейнман

219. Спектр инфракрасного поглощения кристаллов сегнетовой соли при низких температурах (4400—7100 $см^{-1}$). Бернар (Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sel de seignette cristallisé (4400—7100 cm^{-1}). Bernard Michel Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1012—1013 (франц.)

С помощью спектрографа с решеткой (560 штрихов на 1 *мм*) изучен ИК-спектр пьезоэлектрич. монокристаллов сегнетовой соли толщиной 0,025—0,15 *см* в области 4400—7100 $см^{-1}$ при т-ре жидкого азота. Электрич. вектор был параллелен осям *ox*, *oy*, *oz* кристалла. Произведено отнесение наблюденных полос к определенным колебаниям. При изменении направления электрич. вектора интенсивность многих полос заметно изменялась.

Л. Свердлов

220. Рекомбинационное излучение InSb. Мосс, Хокинс (Recombination radiation from InSb. Moss T. S., Hawkins T. H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 5, 1609—1610 (англ.)

Обнаружено излучение InSb, вызванное рекомбинацией оптически созданных избыточных носителей заряда. Тонкие ($\sim$ 10 μ) образцы чистого InSb получали шлифовкой и травлением маленьких монокристаллов, выколотых из слитка, выращенного методом зонной плавки. Возбуждение производилось коротковолновой частью излучения W-лампы. Полоса излучения простирается от $\sim$ 5 до 11 μ с максимумом около края поглощения чистого InSb ($\sim$ 7,5 μ). Из кривой излучения оценено, что доля излучательных рекомбинаций равна 0,8 от всех рекомбинаций.

А. Хейнман

221. Поглощение мягких рентгеновских лучей в тонких пленках железа и окиси железа. Картер, Гивенс (Soft X-ray absorption of thin films of iron and iron oxide. Carter D. E., Givens M. P.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 5, 1469—1472 (англ.)

Пленки Fe получали вакуумной сублимацией Fe (х. ч.) на целлулоидные пленки. Пленки Fe_2O_3 получали продолжительным окислением пленок Fe на воздухе. Поглощение исследовано в области λλ170—340 Å. Край поглощения Fe и Fe_2O_3 лежит соответственно при 225 и 218 Å.

А. Хейнман

222. Влияние ядерных излучений на оптические свойства неорганических люминофоров. Бандов (Über die Wirkung von Kernstrahlen auf die optischen Eigenschaften von anorganischen Leuchtstoffen. Bandow F.), Optik, 1956, **13**, № 6, 259—263 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв.

А. Хейнман

223. Инфракрасная вспышка и тушение фотопроводимости порошковых люминофоров. Кальман, Креймер, Перлмуттер (Infrared stimulation and quenching of photoconductivity in luminescent powders. Kallmann Hartmut, Kra-

mer Bernard, Perlmutter Arnold), Phys. Rev., 1955, 99 № 2 391—400 (англ.)

Измерено изменение полного сопротивления фосфо́ров на основе (ZnCd)S, активированных Cu, Ag, Pb, при облучении ИК-лучами 1) одновременно с возбуждающими УФ-лучами и 2) через определенные промежутки времени после возбуждения УФ- или γ-лучами. В случае 1 в стационарном состоянии всегда наблюдается падение (тушение) проводимости σ, а в случае 2 σ часто сильно возрастает (вспышка). Спектр тушения в случае 1 имеет максимумы при ~ 7500 и ~ 12 500 A, а в случае 2 вспышка уменьшается с увеличением λ. Вспышка и тушение перекрываются, причем тушение легко наблюдать при высокой конц-ии электронов проводимости, а вспышку — через большой промежуток времени после прекращения возбуждения. В большинстве (ZnCd)S фосфо́ров вспышка σ хорошо наблюдается через несколько дней после возбуждения, причем световойвспышки почти не происходит, т. е. эти в-ва относятся к вспышечным фосфо́рам, дающим вспышку σ, но не света. Спец. фосфо́р ZnS-(Cu, Pb), дающий сильную оптич. вспышку света, имеет очень слабую вспышку σ. Предполагается, что вспышка σ всегда связана с переводом электронов с глубоких уровней локализации в зону проводимости. Тушение свечения и σ ИК-лучами приписано переводу дырок в валентную зону с двух уровней, отвечающих двум максимумам тушения. Эти дырки быстро рекомбинируют со свободными электронами или с электронами на уровнях локализации или повторно локализуются. В фосфо́рах, дающих сильную вспышку света, предполагается наличие центров свечения, на которых локализуются дырки из валентной полосы во время ИК-облучения. Рекомбинация свободных электронов с локализованными дырками ответственна за вспышку света при одновременном тушении σ.

А. Хейнман

224. **О природе экстра-отражений на лауэграммах алмазов с известной относительной эффективностью флуоресценции. Сиркар, Сен** (On the nature of extra reflections in the Laue photographs of some diamonds of known relative fluorescence efficiencies. Sirkar S. C., Sen S. N.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 1, 29—35 (англ.)

Определены положения и относительные интенсивности экстра-пятен, сопровождающих отражения {111} лауэграмм 11 алмазов. Изучены алмазы, оптич. свойства (относительная интенсивность флуоресценции, полоса 4156 A и границы УФ-поглощения) которых исследованы ранее (Bishui, Ind. J. Phys., 1950, **24**, 441; 1952, **26**, 347). Рентгенограммы получены в цилиндрич. камере радиусом 51 *мм*, на фильтрованном Ni-фольгой излучении рентгеновской трубки с медным анодом, работающей при напряжении 30 *кв*. Для точного определения направления экстра-отражений и учета толщины кристаллов поверхность кристаллов с двух сторон покрывали NaCl. Поэтому на лауэграмму алмаза накладывались дебаеграммы NaCl. Иногда происходило разделение линий дебаеграмм от передней и от задней поверхности кристалла. Расстояния между этими разделенными линиями связаны с толщиной кристалла. Результаты наблюдений показали, что интенсивность экстра-пятен (как типа {111}, так и других направлений) не может быть связана ни с интенсивностью флуоресценции, ни с загрязнениями кристалла. Отсутствует также связь и с толщиной образца. Толщина кристаллов менялась от 0,647 до 2 *мм*. Приведены таблицы толщины образцов, границ УФ-поглощения и характеристик (ширины и интенсивности пятен) рентгенограмм. Приведены репродукции ряда рентгенограмм.

М. Уманский

225. **О новом эффекте сенсибилизации фосфо́ров к действию рентгеновских лучей электрическим полем. Детрио** (Sur un nouvel effet de sensibilisation à l'action des rayons X, par les champs électriques, de certaines substances luminescentes. Destriau Michel), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 24, 2298—2300 (франц.)

В случае некоторых фосфоров (ZnCd)S-Mn наблюдается стабильное увеличение яркости свечения, возбуждаемого рентгеновскими лучами, в результате наложения электрич. поля порядка 100—200 *в/см*. Для некоторых образцов и полей достигается более чем 3-кратное усиление. При возбуждении этих же фосфоров УФ-лучами электрич. поле уменьшает яркость свечения. В отличие от эффекта тушения (РЖХим, 1955, 25685) волны яркости слабо деформируются при наложении поля.

А. Хейнман

226. **Фосфо́ры на основе фторофосфата кадмия, активированного свинцом и марганцем. Уоллентин** (Lead- and manganese-activated cadmium fluorophosphate phosphors. Wollentin Robert W.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 17—23 (англ.)

Фосфо́ры на основе $3Cd_3(PO_4)_{2,5} \cdot 2{,}5CdF_2$ (I) получают спеканием CdO, $(NH_4)_2HPO_4$, $MnCl_2$ или $MnCO_3$, $Pb(NO_3)_2$ и CdF_2. При возбуждении λ 2537 A они дают две полосы излучения. Полоса Pb при 4500 A тушится при увеличении конц-ии Pb или Mn. Полоса Mn имеет максимум при 5900 A. При частичной замене CdF_2 на фториды Al, Ca, Sr, Ba, Zn, Mg, K и Na яркость свечения уменьшается. Спектральный состав излучения не изменяется при введении Al, Sr, Ba и Ca. Введение Na, Mg, K и Zn смещает пик Mn к 6000—6200 A. Спектры возбуждения I имеют максимумы при 2350 и 2500A, положение которых зависит от природы замещающего катиона. Структура фосфо́ров довольно сложна и изменяется от одного образца к другому, однако все фосфо́ры, кроме содержащих Na и K, имеют структуру типа апатита. При понижении т-ры до —196° интенсивность оранжевой полосы I уменьшается, а послесвечение удлиняется. При 150° люминесценция тушится. Предполагается, что в I Pb сенсибилизирует свечение Mn.

А. Хейнман

227. **Два типа флуоресценции иодида кадмия. Моно-Херцен** (Sur deux fluorescences de l'iodure de cadmium. Monod-Herzen Gabriel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 24, 2830—2831 (франц.)

Продолжено исследование (РЖХим, 1955, 13502) желтой флуоресценции CdJ_2 (I) в присутствии изоморфного ему PbJ_2 (II). Из смешанных водн. р-ров I и II различных конц-ий выращены смешанные кристаллы трех типов: 1) кристаллы, не отличающиеся от чистого I, 2) кристаллы со слабой желтой флуоресценцией; они устойчивы и растворяются или рекристаллизуются при сублимации без разложения; 3) кристаллы с яркой желтой флуоресценцией; они разлагаются в холодной воде с выпадением осадка II. Эти кристаллы бесцветны и не содержат микроскопич. включений II, конц-ия которого достигает 5 вес. %. В одной и той же кристаллич. массе можно получить кристаллы всех трех типов без промежуточных, по характеру флуоресценции, типов. Испарение р-ра с конц-ией II: I $=10^{-6}$ на стеклянной пластинке дает отдельные флуоресцирующие участки. Это явление предложено использовать в качестве р-ции на II. Метод особенно пригоден для случаев, когда частицы малорастворимой соли Pb диспергированы в нерастворимой среде (горные породы): каждая частица вызывает яркое свечение большого участка слоя I.

А. Хейнман

228. **Флуоресценция *n*-хлортолуола в твердом состоянии при низкой температуре. Бисвас** (On the fluorescence of parachlorotoluene in the solid state at low temperature. Biswas D. C.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 3, 143—150 (англ.)

Исследованы спектры флуоресценции чистого *n*-хлортолуола (I) в твердом состоянии при —30 и —180° и при возбуждении Hg-излучением с $\lambda < 3600$ А и сравнены со спектрами флуоресценции замороженных р-ров I в бензоле (II), *н*-гептане (III), метилциклогексане (IV), CH_3OH (V), CCl_4 (VI), C_2Cl_4,(VII) и CS_2 (VIII). Чистый I дает 8 полос излучения, интенсивность которых резко уменьшается при повышении т-ры от —180 до —30°. Эти же полосы и с той же интенсивностью сохраняются даже в 2%-ных р-рах I в II, VI и VII при —180°. В спектре флуоресценции р-ров I в IV, III и V при —180° появляются новые интенсивные полосы. Полосы чистого I сохраняются в его р-рах в VIII при —180° при конц-ии $\geqslant 15\%$; интенсивность полос быстро уменьшается при уменьшении конц-ии, они почти исчезают при конц-ии I, равной 5%. Результаты объясняются на основе предположения, что образование виртуальных связей между атомами Cl и H в молекуле I соответственно с атомами H и Cl соседних молекул в чистом I и его твердых р-рах создает метастабильные состояния, ответственные за флуоресценцию.
А. Хейнман

229. **Сравнение теории люминесценции твердых тел с экспериментом.** **К р и в о г л а з М. А.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 1, 54—65

Полученные в работах С. И. Пекара и автора теоретич. выражения сравниваются с опытными данными по температурной зависимости формы спектральных кривых излучения фосфо́ра Zn_2SiO_4-Mn_2SiO_4 (0,1%), по соотношению между полушириной полос излучения и стоксовым смещением для *M*-центров в LiF и для Zn_2SiO_4-Mn и по температурной зависимости вероятности безызлучательного теплового перехода (квантового выхода свечения) в фосфо́рах $CaWO_4$, $PbWO_4$, $MgWO_4$ и Zn_2SiO_4-Mn. Наблюдается удовлетворительное согласие с опытом.
А. Хейнман

230. **Влияние примесей на окрашивание, электронную эмиссию и люминесценцию рентгенизованных ионных кристаллов.** **Б о г у н** (Der Einfluss von Beimengungen auf die Verfärbung, Elektronenemission und Lumineszenz von röntgenbestrahlten Ionenkristallen. B o h u n A n t o n i n), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 2, 141—151 (нем.; рез. русс.); Českosl. časop. fys., 1955, **5**, № 6, 622—632 (чеш.)

Монокристаллы NaCl получали вытягиванием из расплава с примесями, содержание которых в готовых кристаллах определялось полярографически и составляло: Ag $6 \cdot 10^{-4}$, Ca $\cdot 10^{-3}$, Pd $8 \cdot 10^{-4}$. После рентгенизации при 16—18°C кристаллы равномерно нагревали от 300 до 700° K и одновременно регистрировали кривые термоэмиссии (ТЭ) и термолюминесценции (ТЛ). Природа и конц-ия примеси сильно влияют на образование длинноволновых полос поглощения (*O*- и *N*-центры с малой энергией ионизации). Пик ТЭ и ТЛ при $\sim$ 350°K обусловлен *M*-центрами и наблюдается во всех случаях, пик ТЭ и ТЛ при $\sim$ 560°K обусловлен *F*-центрами и сильно зависит от примеси. Пик ТЭ и ТЛ при 350°K исчезает при 20-часовом хранении кристалла в темноте при $\sim$ 18°C. В противоположность Хиллу и Шведу (РЖХим, 1956, 18594) 10) сделан вывод, что, кроме *F*-центров, имеется еще целый ряд уровней локализации, лежащих вблизи зоны проводимости и дающих пики ТЭ. Оценено, что термич. энергия ионизации *F*-центра равна 1,25 *эв*, а не 1,03 *эв* (РЖХим, 1956, 18610). Указано, что ТЭ и ТЛ являются независимыми процессами, могущими протекать один в отсутствие другого. Природный флюорит, прокаленный в Fe-трубке на воздухе при 940°C и быстро охлажденный, окрашивается после рентгенизации в зеленый цвет и имеет яркую желтую ТЛ, тогда как после прокалки в кварцевой трубке флюорит окрашивается в фиолетовый цвет и имеет очень слабую ТЛ. Сделан вывод, что ТЛ и зеленая окраска обусловлены не редкими землями, а другими примесями.
А. Хейнман

231. **Окраска и люминесценция амазонита.** **П ш и б р а м** (Über Farbe und Lumineszenz des Amazonits. P r z i b r a m K a r l), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, **92**, № 1—15, 85—88 (нем.)

При интенсивной прокалке зеленая окраска амазонита (I) исчезает и минерал окрашивается в серый цвет с лиловым оттенком. Облучение рентгеновскими или β- и γ-лучами (от препарата Rn) восстанавливает зеленую окраску, но не той степени чистоты, как в исходном I. По мнению автора, высокая т-ра обесцвечивания указывает на ионную природу окраски, возникающей при захвате фотоэлектронов ионами, а не вакансиями. Окраска природного I приписана действию излучений на I, содержащий примесь Mn. I имеет зеленую флуоресценцию, исчезающую после прокалки и вновь появляющуюся после облучения (радиофотофлуоресценция). Фотографич. максимум флуоресценции лежит$\sim$575 *мμ*; кроме того, наблюдаются полосы при $\sim$ 530 и $\sim$ 480*мμ*. Флуоресценция приписана Mn. В отличие от виллемита и других фосфо́ров, активированных Mn, свечение I исчезает после прокалки и только облучение превращает ионы Mn в активатор.
А. Хейнман

232. **Спектр люминесценции самария в титанате бария при фазовом переходе.** **О с и м а, Х а я к а в а, Н а г а н о, Н а г у с а** (Luminescence spectra of samarium in barium titanate at its transition. O s h i m a K e i c h i, H a y a k a w a S o h a c h i r o, N a g a n o H i r o s h i, N a g u s a M a h o k o), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 903—904 (англ.)

Фосфо́р получали прокалкой смеси люминесцентно чистых TiO_2 и $BaCO_3$ (молярное отношение 1 : 1) с 0,001 моля Sm (в виде нитрата) при 1000°. Фосфо́р возбуждали 10-*кв* катодными лучами. Спектр излучения состоит из 6 групп линий в видимой и ИК-областях. Приведен снимок двух групп линий$\sim$17300 и 16300 *см*$^{-1}$ в видимой области. Главные линии каждой группы выше т-ры нижнего фазового перехода (—80°) расщепляются на дублеты с $\Delta\nu$ 44—48 *см*$^{-1}$, а ниже этой т-ры превращаются в синглеты. Характер изменения числа линий при фазовом переходе качественно согласуется с ожидаемым на основании соображений о симметрии кристалла, которая изменяется из ромбич. в ромбоэдрич. при —80°.
А. Хейнман

233. **Термолюминесценция, вызванная давлением и кристаллизацией.** **З е л л е р, Р е й, Д а н и э л с** (Thermoluminescence induced by pressure and by crystallization. Z e l l e r E d w a r d J., W r a y J o h n L., D a n i e l s F a r r i n g t o n), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2187 (англ.)

В ходе определения возраста коралловых известняков по интенсивности термолюминесценции (ТЛ) замечено, что молодые известняки обладают аномально яркой ТЛ и что свежеосажденный из $Ca(NO_3)_2$, промытый и высушенный $CaCO_3$ обнаруживает слабую ТЛ, начиная с 250°. На кривой его термовысвечивания имеется слабый пик около 350°. После воздействия высокого давления ($\sim$8000 *кГ/см*^{2}) пик значительно усиливается. После облучения γ-лучами наблюдается ряд интенсивных пиков, приписанных примесям Fe, Mn, Sr, Ba и Mg. В отсутствие примесей эти пики отсутствуют, но после воздействия давления ТЛ (без облучения) такая же, как описано выше. В старых известняках ($>10^8$ лет) ТЛ, создаваемая α-частицами U, уменьшается в результате приложения высоких давлений. Высказано предположение, что давление на поликристаллич. образец создает в результате трения и точечных контактов сильные локальные электрич. поля, достаточные для освобождения электронов. Наличие ТЛ у свежеосажденных кристаллов приписано возникновению локальных полей либо вследствие деформаций роста,

либо вследствие образования двойных ионных слоев на растущих поверхностях. Наблюдаемая ТЛ весьма слаба: оценено, что на 10^9 атомов освобождается и локализуется 1 электрон. А. Хейнман

234. Диэлектрические свойства электролюминесцирующего сульфида цинка. Л е м а н (Dielectric behavior of electroluminescent zinc sulfides. L e h m a n n W i l l i), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 24—29 (англ.)

Измерена зависимость комплексной диэлектрич. проницаемости фосфóра ZnS-(Cu, Pb) от напряжения V (0—600 *в*) и частоты f (20—20 000 *гц*) на рабочей ячейке. Установлено, что как емкость, так и фазовый угол фосфóра непрерывно возрастают при увеличении V и уменьшении f. Для умеренных f и V действительная и мнимая части диэлектрич. проницаемости k связаны с f и интенсивностью свечения L соотношением $k = k_0 + c(L/f)^{1/2}$, где k_0 может зависеть от f, а c — константа, не зависящая от f и V. А. Хейнман

235. Электролюминесценция в разупорядоченном сульфиде цинка. Ш о р т, С т ю а р д, Т о м л и н с о н (Electroluminescence in disordered zinc sulphide. S h o r t M. A., S t e w a r d E. G., T o m l i n s o n T. B.), Nature, 1956, **177**, № 4501, 240—241 (англ.)

В игольчатых гексагональных монокристаллах ZnS, полученных из газовой фазы и активированных путем термич. диффузии Cu с поверхности кристалла, наблюдаются параллельные полосы голубой электролюминесценции. Эти полосы строго параллельны полосам интерференции, наблюдаемым под поляризационным микроскопом. По данным ретгеноструктурного анализа, они перпендикулярны оси *с* кристалла и обусловлены случайным одномерным беспорядком в упаковке кристалла. Яркость свечения полос возрастает со степенью нарушения структуры как в моно-, так и в поликристаллич. образцах ZnS-Cu. Эти явления приписаны неравномерному распределению центров свечения или неравномерному электрич. полю. Обе неравномерности объяснены преимущественной диффузией активатора вдоль границ областей нарушения. А. Хейнман

236. Фотоэффект в металлах. В о н с о в с к и й С. В., С о к о л о в А. В., В е к с л е р А. З. (Der Photoeffekt in Metallen. W o n s s o w s k i S. W., S o k o l o w A. W., W e x l e r A. S.), Fortschr. Phys., 1956, **4**, № 3, 115—148 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 31781.

237. Некоторые фотоэлектрические свойства трехсернистой и трехселенистой сурьмы. Б р а з д ж ю н а с П. П., М и к а л ь к е в и ч у с М. П., Lietuvos TSR mokslu akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1956, **Б2**, 31—40 (рез. лит.)

Исследованы фотопроводимость и спектры поглощения кристаллич. и аморфных слоев Sb_2S_3 и Sb_2Se_3, спектральная и температурная зависимости фоточувствительности и коэфф. поглощения в области γ 400—1200 *мμ* и интервале т-р от —70 до +235°. На длинноволновом краю поглощения Sb_2S_3 наблюдается дополнительная полоса поглощения, приписанная возбуждению экситонов. Уменьшение энергии оптич. активации Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 при увеличении т-ры приписано уменьшению ширины запрещенной зоны, обусловленному изменением взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями решетки. А. Хейнман

238. Некоторые фотоэлектрические свойства трехсернистой сурьмы (Sb_2S_3). Б р а з д ж ю н а с П., М и к а л ь к е в и ч у с М. (Kai kurios stibio sulfido (Sb_2S_3) fotoelektrinės savybės. B r a z d ž i ū n a s P., M i k a l k e v i č i u s M.), Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat. fiz. ir chem. mokslų ser. Уч. зап. Вильнюсск. ун-та. Сер. матем., физ. и хим. н. 1956, 5, 57—68 (лит.; рез. русс.)

Исследованы фотоэлектрич. свойства поликристаллич. слоев Sb_2S_3, полученных сублимацией в вакууме. Слои Sb_2S_3 с избытком S получали сублимацией Sb_2S_5 в вакууме по р-ции $Sb_2S_5 \rightarrow Sb_2S_3 + 2S$. Кривая зависимости фоточувствительности (ФЧ) от избытка S имеет резкий максимум. Исследована спектральная характеристика ФЧ. Ее максимум для различных образцов расположен при 6200—6900 A, смещаясь в сторону длинных волн с увеличением избытка S. ФЧ растет с т-рой в области от —70 до +60°. Энергия активации темновой проводимости равна 1,4—1,6 *эв* и совпадает с ее значением для массивных образцов, что указывает на отсутствие переходных барьеров. Предложена схема энергетич. уровней. А. Хейнман

239. Дипольное дебаевское поглощение неорганических и органических веществ. Фотодиэлектрический эффект. Ф р е й м а н (Absorption dipolaire Debye de composés minéraux et organiques. Effets photodiélectriques. F r e y m a n n R e n é), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Geneve, 1956, 24—32 (франц.); Arch. sci., 1956, **9**, fasc·spécial, 53—61 (франц.)

Чистый стехиометрич. ZnO, не прокаленный при высокой т-ре, не дает полос диэлектрич. поглощения (ПДП), а после прокалки при 1200° и образования избытка Zn появляется одна или более ПДП (в координатах коэфф. потерь ε'' — т-ра T при частотах 0,1—100 *кгц*). ZnO-Cu (0,01 ат. %), прокаленный при 850°, дает интенсивную ПДП в области ~150°K, положение и высота которой зависят от конц-ии Cu, а энергия активации U равна ~0,2 *эв*. Для ZnO-Al, 1200°, ПДП растет с конц-ней Al до 0,6 ат. %, одновременно смещаясь в сторону низких т-р, и затем снова уменьшается, смещаясь в обратном направлении. В ZnO-Zn поглощение приписано диполям, состоящим из O^{2-}-вакансии рядом с двумя ионами Zn^+ (избыточные электроны не локализованы) или из O^{2-}-вакансии, захватившей один электрон, рядом с ионом Zn^+. В ZnO-Al диполь состоит из иона Al^{3+} в узле рядом с ионом Zn^+. ZnO-Cu ($5 \cdot 10^{-4}$) в темноте не дает ПДП, а при освещении λ 3650A дает интенсивную двойную ПДП с $U \sim 0{,}27$ и 0,40 *эв*. Показано, что ПДП синтетич. камфоры обусловлена примесью изомерного фенхона. По мнению автора, диэлектрич. поглощение фенхона обусловлено не вращением полярных групп, а электронными переходами. Это подтверждается наличием ряда ПДП у тиофена, где вращение групп невозможно. А. Хейнман

240. Фотосенсибилизация пленок PbS. Х а р а д а, М и н д е н (Photosensitization of PbS films. H a r a d a R. H., M i n d e n H. T.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1258—1262 (англ.)

Темновая проводимость σ сублимированных и обезгаженных при 250° пленок PbS в результате обработки в O_2 сначала уменьшается на несколько порядков, достигает минимума и снова возрастает. Термо-э. д. с. в минимуме σ из отрицательной становится положительной. Фотопроводимость Δσ и постоянная времени спадания фотопроводимости τ представлены как функции σ. Δσ уменьшается с увеличением степени окисления, достигает минимума вблизи минимума σ и далее возрастает одновременно с σ после того, как пленка становится *p*-проводником. Δσ/σ максимально вблизи минимума σ. τ монотонно возрастает при переходе пленки из *n*- в *p*-тип. Результаты объясняются, исходя из существования на поверхности микрокристаллов PbS адсорбированных атомов O. Каждый атом имеет два акцепторных уровня. O^--уровень лежит в валентной зоне или ниже ее. Он всегда заполнен электронами валентной и свободной зон и понижает уровень Ферми исходной пленки *n*-типа. O^{2-}-уровень лежит в запрещенной зоне. Захватывая электроны, он повышает дырочную проводимость. А. Хейнман

241. Кинетика нарастания фототока и явление гашения фотопроводимости сернистого кадмия. Ш н е й д е р А. Д., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1428—1432

На основании исследования кинетики нарастания и гашения фотопроводимости в невозбужденных активирующим светом монокристаллах CdS сделан вывод о тесной связи между фотоактивацией и гашением. На основе схемы двойных оптич. переходов (Лашкарев В. Е., Федорус Г. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1952, **16**, 81) предложен механизм гашения: переход электрона на локальный уровень приводит кристалл в возбужденное состояние, характеризующееся повышенным квантовым выходом при новом освещении. ИК-свет перебрасывает локализованные электроны в основную зону. В CdS имеются ловушки глубиной 0,8 и 1,5 *эв*.
А. Хейнман

242. Зависимость фотоэмиссии алюминия от степени растяжения и величины зерна. Ш м и д, Л и н т н е р (Abhängigkeit der Photoemission des Aluminiums von Reckgrad und Korngröße. S c h m i d H a n s-E r i c h, L i n t n e r K a r l), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, **92**, № 1-15, 158—164 (нем.)

Образцы мелкозернистой поликристаллич. Al-жести получали прокаткой Al (чистота 99,7%) при 400°. Размеры зерен изменяли рекристаллизационным отжигом. Степень удлинения 5—30%. Спадание тока фотоэмиссии *I* во всех случаях описывается экспоненциальной функцией с постоянным показателем *I* при 30%-ном удлинении в ∼40 раз больше, чем при 5%-ном. *I* быстро уменьшается с увеличением размера зерна. Для монокристалла, растянутого на 20%, *I* весьма мал (ниже, чем для образцов крупнозернистого Al). Не обнаружено зависимости *I* от ориентировки монокристалла. Для Al-жести длинноволновый порог фотоэмиссии смещается от 3600 A при 5%-ном удлинении к ∼3950 A при 30%-ном. При хранении растянутого Al наблюдается коротковолновое смещение порога. Результаты обсуждаются в свете существующих теорий запаздывающей эмиссии.
А. Хейнман

243. Сверхпроводимость в системе ниобий — азот. Л а у ц, Ш р ё д е р (Zur Supraleitung im System Niob — Stickstoff. L a u t z G ü n t e r, S c h r ö d e r E r i c h), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 517—519 (нем.)

Исследована зависимость т-ры перехода в сверхпроводящее состояние от кристаллич. структуры фаз различного состава в порошкообразных образцах системы Nb — N, полученных описанным ранее методом (Brauer G., Jander J., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **270**, 160). Приведены составы, кристаллич. структуры и т-ры начала перехода (°K): $NbN_{0,94}$, куб. NbN (NbN III), 13,1°; $NbN_{0,82}$, куб. NbN + тетр. NbN, 10,6°; $NbN_{0,80}$, тетр. NbN, 8,9°; $NbN_{0,62}$, тетр. NbN + гекс. Nb_2N, 6,1°; $NbN_{0,48}$, гекс. Nb_2N, < 5,5°; $NbN_{0,19}$, гекс. Nb_2N + куб. Nb, 7,2°; Nb, куб., 9,4°; $NbN_{1,00}$, гекс. NbN (NbN I), < 5,1°. Все образцы, кроме чистого Nb и $NbN_{0,19}$, обнаруживают сильный гистерезис (несовпадение кривых нагревания и охлаждения в области перехода в сверхпроводящее состояние).
А. Хейнман

244. Эффект Холла в проволоках серого олова. К о н к е, Ю а л д (Hall effect in gray tin filaments. K o h n k e E. E., E w a l d A. W.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1481—1486 (англ.)

Постоянная Холла *R* и проводимость σ проволок серого Sn измерены в интервале 70—270°K. Эксперим. результаты в интервале 160—270° K хорошо согласуются с теоретич. ур-ниями, если принять, что подвижности $\mu_n = 3{,}02 \cdot 10^7 T^{-1,65}$ *см²/в сек* и $\mu_p = 2{,}18 \cdot 10^8 T^{-2,0}$ *см²/в сек* и конц-ия примеси равна $2{,}5 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Собственная ширина запрещенной зоны при 0°K равна 0,094 *эв*, ее температурный коэфф. — $5 \cdot 10^{-5}$ *эв/град*.
А. Хейнман

245. Постоянная Холла и термо-э. д. с. металлического тория. Б о д и н (Hall coefficient and thermoelectric power of thorium metal. B o d i n e J o s e p h H., Jr), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1459 (англ.)

Постоянная Холла *R* металлич. Th при комнатной т-ре измерена в магнитных полях ∼4000 *гс*. Среднее значение *R* равно $-1{,}2 \cdot 10^{-11}$ *в·см/аба·гс*. Приведена кривая зависимости термо-э.д.с. пары Th — Pt от т-ры в интервале 400—1100°(холодный спай при 0°). А.Хейнман

246. Эффект Холла в твердых растворах. Ф л а н а г а н, А в е р б а х (Hall effect in solid solutions. F l a n a g a n W. F., A v e r b a c h B. L.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 5, 1441—1442 (англ.)

Измерена постоянная Холла сплавов Au-Ni, Cu-Ni, Au-Ag и Au-Cu при 80 и 300°K в зависимости от состава (во всем интервале составов 0—100%). Эффективное число электронов проводимости нелинейно зависит от состава сплавов Au-Ag и Au-Cu. Это приписано тому, что в этих неупорядоченных сплавах имеется ближний порядок, создающий диффузность границ зоны Бриллюэна.
А. Хейнман

247. Влияние строения на проводимость металлических сплавов. М ю л л е р (Über den Einfluß des Gefügezustandes auf das elektrische Leitvermögen von Metall-Legierungen. M ü l l e r H. G.), Technik, 1956, **11**, № 4, 275—287 (нем.)

248. Расчет пространственного заряда, электрического поля и концентрации свободных носителей у поверхности полупроводника. К и н г с т о н, Н е й ш т а д т е р (Calculation of the space charge, electric field, and free carrier concentration at the surface of a semiconductor. K i n g s t o n R o b e r t H., N e u s t a d t e r S i e g f r i e d F.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 6, 718—720 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 23107.

249. Магнитная восприимчивость электронов и дырок, находящихся на примесных уровнях полупроводника. М о з е р (Magnetic susceptibility of impurity-trapped electrons and holes in semiconductors. M o o s e r E.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1589—1592 (англ.)

Показано, что важные сведения о примесной зоне проводимости, которая образуется в полупроводнике при достаточно высокой конц-ии примесей, могут быть получены путем исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости ϰ. При малой конц-ии примесей, когда электроны, находящиеся на примесном уровне, можно рассматривать как электроны водородоподобных атомов, ϰ определяется обычным выражением. Если конц-ия примесных атомов настолько велика, что примесный уровень расширяется в зону и электроны, находящиеся в этой зоне, образуют фермиевский газ, то парамагнитная часть ϰ определяется условиями соблюдения принципа Паули. При достаточно низких т-рах парамагнитная часть ϰ электронов примесной (донорной) зоны определяется ф-лой: $\varkappa(\text{пара.}) = 2\mu^2 D(\mu)$, где $D(\mu)$ — плотность состояний в примесной зоне на уровне Ферми. Диамагнитной частью восприимчивости можно пренебречь. Анализируя эксперим. результаты исследования магнитных свойств Si, содержащего $1{,}5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ атомов P (РЖХим, 1954, 21336), автор приходит к выводу, что ширина примесной зоны в этом случае равна $5 \cdot 10^{-3}$ *эв*.
С. Шалыт

250. Влияние примесей на время жизни избыточных носителей зарядов в германии. Р ж а н о в А. В., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1389—1393

Для монокристаллов n-Ge с примесями Sb и Bi и p-Ge с примесями In время жизни носителей заряда обратно пропорционально конц-ии примеси. Найдено, что в монокристаллах p- и n-Ge уровни рекомбинации расположены большей частью в разных половинах запрещенной зоны: в нижней половине в случае n-Ge и в верхней — в случае p-Ge. На основании величин энергии активации остаточных примесей в n- и p-Ge сделан вывод, что в ультрачистом Ge содержатся Ni и Au. А. Хейнман

251. Теория эффектов переноса в полупроводниках: коэффициент Нернста и его связь с термо-э. д. с. Прайс (Theory of transport effects in semiconductors: the Nernst coefficient, and its relation to thermoelectric power. Price P. J.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1245—1251 (англ.)

252. Изучение полупроводниковых свойств закиси меди по ее магнитным свойствам между 80 и 1000°К. Перакис, Серр (Étude de la semi-conductivité de l'oxyde cuivreux d'après son comportement magnétique entre 80 et 1000°K. Perakis N., Serres A., Mlle), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 5, 367—394 (франц.)

См. РЖФиз, 1956, 23124.

253. Радиационные процессы в полупроводниках. Бронстейн (Radiative transitions in semiconductors. Braunstein R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1892—1893 (англ.)

Для ряда полупроводников исследованы спектры рекомбинационного излучения (РИ), возникающего при инъекции неосновных носителей. В GaSb максимум РИ при комнатной т-ре соответствует 0,625 *эв*, что удовлетворительно согласуется с величиной ширины запрещенной зоны (0,67 *эв*), определенной по спектру поглощения (РЖХим, 1955, 42481). В GaAs при изменении т-ры от 77°К до комнатной максимум РИ сдвигается от 1,19 до 1,10 *эв*; последнее значение существенно отличается от определенной ранее (РЖХим, 1956, 28330) ширины запрещенной зоны при комнатной т-ре (1,35 *эв*). Интенсивность излучения во всех случаях оказалась линейной функцией инъектирующего тока. Интегральная интенсивность РИ возрастает при понижении т-ры. Э. Рашба

254. О температурном смещении края зоны в германии. Томура, Оцука (Note on the shift of band edge of germanium with temperature. Tomura Masao, Otsuka Eizo), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 4, 313—314 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 32010.

255. Электрические свойства InAs. III. Фольберт, Вейсс (Über die elektrischen Eigenschaften von InAs. III. Folberth O. G., Weiss H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 510—511 (нем.)

Поликристаллич. образцы p-InAs с низким содержанием примеси Zn обнаруживают аномалии в температурной зависимости постоянной Холла и проводимости. Часть II см. РЖХим, 1955, 54519 А. Хейнман

256. Структура и электрические свойства тонких слоев InSb. Конозенко И. Д., Михновский С. Д. (Про структуру та електричні властивості тонких шарів InSb. Конозенко І. Д., Міхновський С. Д.), Укр. фіз. ж., 1956, **1**, № 2, 151—157 (укр.; рез. русс.)

Электронографическим методом установлено, что сублимированные пленки InSb толщиной 500—1000 А имеют поликристаллич. строение и структуру типа сфалерита с параметром a 6,465 А. Проводимость σ исследована в интервале т-р от —80 до +300°, т. е. в области примесной проводимости. Исходный образец обладал n-проводимостью, пленки InSb — p-проводимостью. При нагревании пленок происходит рекристаллизация, и после прогрева при 150° пленки становятся стабильными, а их электрич. свойства обратимыми. Исследован спектр пропускания слоя толщиной 1000 А при 20°. В области λ 2—15 μ он подобен спектру массивных образцов с небольшим смещением максимума поглощения в сторону коротких волн. А. Хейнман

257. Электрические свойства смешанных кристаллов состава $In(As_yP_{1-y})$. Вейсс (Über die elektrischen Eigenschaften von Mischkristallen der Form In (As_yP_{1-y}). Weiss H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 430—434 (нем.)

Измерены постоянная Холла и проводимость поликристаллич. образцов смешанных кристаллов состава In (As_yP_{1-y}) ($y = 0 - 1$) в интервале 20—500°С. Ширина запрещенной зоны при 0°К пропорциональна содержанию Р. Подвижности электронов μ_n и дырок монотонно убывают от InAs к InP. В InAs и смешанных кристаллах μ_n одинаково зависит от т-ры. Эффективные массы монотонно убывают от InAs к InP. Эти данные указывают на сохранение зонной структуры при переходе от InAs к InP. А. Хейнман

258. Электрические свойства антимонида индия p-типа при низких температурах. Фрицше, Ларк-Хоровиц (Electrical properties of p-type indium antimonide at low temperatures. Fritzsche H., Lark-Horovitz K.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 400—405 (англ.)

Исследована температурная зависимость уд. сопротивления ρ, постоянной Холла R и поперечного магниторезистивного отношения $\Delta\rho/\rho$ для кристаллов InSb p-типа в интервале 1,5—370°К. На всех образцах обнаружены низкотемпературные аномалии в поведении ρ и R, аналогичные наблюдаемым в Ge. На кривой $R(T)$ наблюдается низкотемпературный максимум; с повышением конц-ии примесей т-ра максимума $T_н$ возрастает, а сам максимум понижается. Кривая $\rho(T)$ при этой же т-ре имеет излом. В области $T < T_н$ коэфф. $\Delta\rho/\rho$ сильно зависит от т-ры и при т-ре $< T_н$ меняет знак на отрицательный; его температурная зависимость в InSb резко отличается от наблюдающейся в Ge. Отрицательные значения $\Delta\rho/\rho$ не могут быть интерпретированы в рамках обычной теории полупроводников и с точки зрения существования примесной зоны. Э. Рашба

259. Сопротивление в магнитном поле антимонида индия. Мансфилд (The magneto-resistance effect in indium antimonide. Mansfield R.), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 175—177 (англ.)

260. Электропроводность сублиматов CdJ_2. Тимошик М. М. (Електропровідність конденсатів CdJ_2. Тимошик М. М.), Фіз. збірник. Львівськ. ун-т. Физ. сб. Львовск. ун-т, 1955, 33 вып. 1 (6), 11—14 (укр.; рез. русс.)

Слои CdJ_2 (I), сублимированные на холодные подкладки, имеют мелкокристаллич. структуру и обладают полупроводниковыми свойствами. Слой I не меняет своей структуры и сопротивления на стекле, слюде, Al и Ni (пассивные подкладки), быстро реагирует с Ag- и особенно с Zn-подкладкой. При этом изменяются все свойства слоя и на несколько порядков падает его сопротивление. Продукт р-ции I с Zn имеет ионную проводимость. Сублимат I на Al-подкладке с верхним Zn-электродом обладает униполярной ионной проводимостью с пропускным направлением от Zn к Al. А. Хейнман

261. Тепловая и электрическая проводимость щелочных металлов при низких температурах. Мак-Доналд, Уайт, Вудс (Thermal and electrical conductivities of the alkali metals at low temperatures. MacDonald D. K. C., White G. K., Woods S. B.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1202, 358—374 (англ.)

Теплосопротивление W и электросопротивление ρ весьма чистых Li, Na, K, Rb и Cs измерены вплоть до 2°K. W и ρ могут быть представлены в виде суммы примесного сопротивления (W_0, ρ_0) и так называемого «идеального» сопротивления (W_i, ρ_i), обусловленного рассеянием на тепловых колебаниях решетки. $W_0 = A/T$ и $W_i = BT^n$ для $T \leqslant \theta/10$, где $n \approx 2$ и $A = (\rho_0/2,45)\cdot 10^8$ *см град* $^2W^{-1}$. Существующие теории предсказывают, что величина $C \equiv B\theta^2/W_\infty N^{2/3}$ является константой (N — число свободных электронов на 1 атом, а W_∞ — W при высокой т-ре). Принимая $N=1$, найдено, что $C \approx 18 \pm 4$. $\rho = \rho_0 + 3T^m$ для $T < \theta/10$, где $m \approx 5$, исключая Na, для которого ниже 8°K $m \approx 6$. Существующие теории не согласуются с опытом. Предложено полуэмпирич. ур-ние для W_i. А. Хейнман.

262. **Температурная зависимость электропроводности системы $Cu_2O — Ni_2O_3$. Андриевский А. И., Третьяк И. Д.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 13—18

Исследована температурная зависимость проводимости σ образцов, полученных спеканием смеси из 25% Ni_2O_3 и 75% Cu_2O. Прямая $\lg \sigma = f(1/T)$ имеет 2 излома — при 140 и 230°. Энергия активации в области до 140° равна 0,7 *эв*, в области 140—230° 0,907 *эв* и в области 230—300° 1,106 *эв*. Материал предложен для изготовления термистора. А. Хейнман

263. **Природа электропроводности очень тонких металлических пленок. Дармуа** (Nature de la conductibilité électrique dans les couches métalliques très minces. Darmois Geneviève), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 211—212 (франц.; рез. англ.)

Вычисляется сопротивление R тонких пленок на основе следующей модели: 1) пленка состоит из отдельных зерен металла, 2) между зернами находится двумерный газ свободных электронов. Из условия равновесия этого газа на границах с металлич. зернами вычисляется его поверхностная плотность, а затем по ф-лам электронной теории металлов находится R: $R = aT^{-1} \exp(\chi/\kappa T)$, где постоянная a зависит от средней длины свободного пробега и средней скорости электронов, отношение которых автор определяет из сравнения полученной ф-лы с экспериментом. Ю. Ирхин

264. **Электропроводность тонких анизотропных пленок. Энглман, Сондхеймер** (The electrical conductivity of anisotropic thin films. Englman R., Sondheimer E. H.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 4, 449—458 (англ.)

Показано теор., что в случае большой длины свободного пробега электрона электропроводность монокристалльных металлич. пленок обнаруживает анизотропию, аналогичную, но еще более сильную, чем при аномальном скин-эффекте в анизотропных металлах. Указано, что эксперим. исследование анизотропии тонких пленок представляет интерес для изучения электронной конфигурации металлов. А. Хейнман

265. **Об электропроводности искусственно выращенных монокристаллов закиси меди. Андриевский А. И., Карелин Н. Н., Сандулова А. В.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 23—26

Монокристаллы и поликристаллич. образцы Cu_2O получали окислением Cu при 1030°. Для получения монокристаллов с поверхностью >1 *см*^{2} Cu предварительно выдерживали в вакууме при 1000°. Проводимость σ описывается ф-лой $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$, где σ и E для моно- и поликристаллов имеют близкие значения. Излом на прямых $\lg \sigma = f(1/T)$ наблюдается только в том случае, если $E < 0,14$ *эв*. А. Хейнман

266. **К вопросу о термоэмиссии у полупроводников. Богун** (Zur Frage der Thermoemission bei Halbleitern. Bohun Antonín), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 2, 198—199 (нем.); Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 2, 221 (англ.)

Исследована крамеровская термоэлектронная эмиссия кристаллов Ge двух типов: (1) со свежетравленной поверхностью и (2) с механически полированной и выдержанной несколько месяцев на воздухе поверхностью. Кристаллы обоих типов рентгенизовали и равномерно нагревали от 300 до 650°K перед окошком игольчатого Г.—М.-счетчика для получения кривой термоэмиссии. На кривой кристаллов типа (2) имеется интенсивный пик эмиссии при ~550—600°K. На кривой кристаллов типа (1) этот пик сдвинут на 100°K в сторону более высоких т-р, и для наблюдения эмиссии требуется большая доза рентгеновских лучей. По аналогии с металлами эмиссия приписана поверхностному слою окиси Ge. А. Хейнман

267. **Измерение термо-э. д. с. сульфида свинца. Али Али Арафа, Ибрагим Саед Шафи, Фатхи Султан Ахмед Султан** (Measurement of the thermoelectric power of lead sulphide. Ali Ali Arafa, Ibrahim Sayed Shafie, Fathi Sultan Ahmed Sultan), Z. angew. Math. und Phys., 1956, **7**, № 3, 256—264 (англ.; рез. нем.)

Измерена термо-э. д. с. α природных кристаллов PbS в интервале 293—700°K. Знак α кристаллов n-типа не изменяется во всем интервале т-р. Знак α кристаллов p-типа изменяется на обратный при высоких т-рах. Некоторые кристаллы p-типа необратимо превращались при нагревании в кристаллы n-типа. Один из кристаллов обладал металлич. проводимостью и весьма высоким значением α. А. Хейнман

268. **Исследование термоэлектронной эмиссии при переходе из твердого в жидкое состояние. Большов В. Г.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1150—1162

Измерен ток термоэмиссии i Cu, Ag и Ge в твердом и жидком состояниях. Установлено, что i в точке плавления не испытывает скачка, график же температурной зависимости i в точке плавления изменяет наклон. Это соответствует тому, что истинная работа выхода при переходе из одного агрегатного состояния в другое не изменяется, тогда как температурный коэфф. работы выхода изменяется скачком. Отсутствие скачка i в точке плавления объясняется постепенной перестройкой атомов на поверхности эмиттера при повышении т-ры и отсутствием «кризиса» в строении поверхности в самой точке плавления. Работа выхода Cu и Ag, определенная из полного i, удовлетворительно согласуется с таковой, найденной для этих объектов другими авторами. Работа выхода Ge существенно отличается от работы выхода, найденной другими авторами, и в области естественной проводимости сильно зависит от т-ры. Резюме автора

269. **Работа выхода свинца. Андерсон, Хант** (Work function of lead. Anderson Paul A., Hunt Angus L.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 367—368 (англ).

Работа выхода φ Pb определена путем изменения контактной разности потенциалов поверхностей Pb — Ba (φ Ba $= 2,52$ *эв*). Поверхности Pb получали путем тщательного обезгаживания спектроскопич. свинца Хильгер с последующей 2-кратной фракционированной перегонкой и сублимацией на стекло. Поверхности Ba получали аналогичным методом, дающим воспроизводимость $\varphi \sim 0,01$ *эв*. Измерения проводили методом электронного пучка через 5 сек. после сублимации. Измерено, что $\Delta\varphi$ для Ba — Pb равна $1,48 \pm 0,01$ *в*, откуда φ Pb $= 4,00 \pm 0,02$ *эв*. При старении смещение φ не превышает 0,01 *эв*. Поскольку миним. время адсорбции монослоя газа велико сравнительно со временем сублима-

3*

ции и измерения, сделан вывод, что газовая пленка мала и не влияет на φ и что измеренная φ относится к чистому Pb.
А. Хейнман

270. Физика и техника запаздывающей электронной эмиссии (экзоэлектроны). Зегер (Physik und Technik der Nachemission von Elektronen (Exo-Elektronen). Seeger K.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 8, 285—291 (нем.; рез. англ., франц.)

Критический обзор. Указано, что термином «экзоэмиссия» следует обозначать процесс испускания отрицательных частиц при экзотермич. р-циях на поверхности, а термином «послеэмиссия» (запаздывающая эмиссия), по аналогии с «послесвечением», следует обозначать эмиссию электронов из поверхностных центров захвата. Рассмотрена роль послеэмиссии в каталитич. р-циях на поверхности окислов и ее использование для контроля хим. р-ций, процессов дробления кристаллов, а также для дозиметрии. Библ. 50 назв.
А. Хейнман

271. Диэлектрическая проницаемость и угол потерь некоторых твердых диэлектриков при длине волны 3 *см* и их зависимость от температуры и частоты. Сканави Г. И., Липаева Г. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 824—832 (рез. англ.)

Измерены ε и $tg\delta$ титанатов Mg, Zn, Ca, Sr и Bi, тетратитаната Ba и стеатита при λ 3 *см*. Определены частотная и температурная зависимости ε и $tg\delta$.
А. Хейнман

272. Влияние малых примесей (10^{-5} ат.% Cu) на дипольное дебаевское поглощение окиси цинка. Ажен, Корнето, Бланшар (Influence du dopage par de faibles quantités d'impuretés (10^{-5} Cu) sur l'absorption Debye dipolaire de l'oxyde de zinc. Hagene Bernar, Cornetcau Henri, Blanchard Marie-Louise :n-lle), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 5, 450—451 (франц.)

Исследовано влияние примеси Cu (10^{-5} — 10^{-1} ат. %) на диэлектрич. поглощение ε'' (т. е. коэфф. потерь) ZnO в интервале частот ν 0,1—10^3 *кгц* и интервале т-р 293—4°K. Cu вводили в ZnO в виде р-ра $CuCl_2$ с последующей прокалкой при 850°C. Образец ZnO без примеси Cu (Pb $<$ 0,002%, Cd $<$ 0,002%, Fe $<$ 0,002%; Zn?) дает весьма слабую полосу поглощения в координатах $\varepsilon'' = f(T°K)$. Полоса достигает максим. интенсивности при 10^{-3} ат. % Cu (т. е. при конц-ии, используемой в фосфорах ZnS-Cu) и уменьшается при дальнейшем возрастании конц-ии Cu. Понижение т-ры прокалки до 650° уменьшает ε'' в 10 раз. При увеличении конц-ии Cu от 10^{-5} до 10^{-1} ат. % максимум полосы поглощения смещается от $\sim$90 к $>$200°K. Результаты не зависят от природы соли Cu ($CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Cu(CH_3COO)_2$). Полосы поглощения при конц-ии Cu 10^{-3} ат. % слабо разрешаются на два компонента. Энергия активации (в *эв*), вычисленная из кривых $\lg \nu$ (макс) $= f(1/T)$, равна: чистая ZnO 0,043 и 0,059; 10^{-3} ат. % Cu 0,17 и 0,22; 10^{-1} ат. % Cu 0,46.
А. Хейнман

273. Исследование дипольного дебаевского поглощения селена до, во время и после освещения. Мейнель (Étude de l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) du sélénium avant, pendant et après éclairement. Meinnel J.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 18—23; Arch. sci., 1956, **9**, fasc. special, 62—67 (франц.)

Обнаружено влияние видимого света на положение и интенсивность полосы дипольного дебаевского (диэлектрического) поглощения ε'' порошков кристаллич. Se. При освещении полоса поглощения смещается в сторону высоких частот ν, причем с понижением т-ры величина смещения возрастает. Следовательно, энергия активации U, определенная из ур-ния ν (макс) $= A \exp(-U/kT)$, уменьшается при освещении. После прекращения освещения полоса поглощения медленно смещается к своему темновому положению и U восстанавливается. Примесь J_2 увеличивает проводимость Se и вызывает смещение полосы поглощения в сторону высоких частот. Освещение не влияет на диэлектрич. проницаемость и ε'' порошков Cu_2O и AgJ.
А. Хейнман

274. Поверхностная миграция атомов вольфрама в электрическом поле. Сокольская И. Л., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1177—1184

В электронном проекторе исследована температурная зависимость процессов перестройки (перехода W-острия из скругленно-сглаженной в ограненную форму) и сглаживания (обратный процесс). Эти процессы не зависят от знака поля, т. е. атомы W, мигрирующие по поверхности в электрич. поле, можно рассматривать как диполи, движущиеся в направлении градиента напряженности. Энергия активации перестройки и сглаживания равна соответственно 2,36 и 3,2 *эв*. На основе теоретич. представлений И. Странского и Л. И. Френкеля из эксперим. данных вычислено, что энергия взаимодействия двух ближайших соседей решетки W равна 1,57 *эв* в согласии с величиной, полученной из теплоты испарения W. Наблюдается рост несимметрич. выступов при перестройке в очень сильных полях.
А. Хейнман

275. О влиянии на емкость меднозакисных выпрямителей искусственно введенных примесей. Андриевский А. И., Сандулова А. В., Щевелев М. И., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 9—12

Исследовано влияние примесей Ag и O и предложен механизм этого процесса.
А. Хейнман

276. Изучение роста кристаллов с помощью фазовоконтрастного микроскопа. Брандштеттер (Phasenkontrastmikroskopische Studien zum Kristallwachstum. Brandstätter M.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 154—158 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается, что органич. в-ва являются удобными объектами для наблюдения спирального роста кристаллов из паров и для демонстрации ряда положений теории спирального роста Франка (Frank F. C. и др., Nature, 1949, **163**, 398; Z. Elektrochem., 1952, **56**, 429). Отмечается, что использование фазовоконтрастного микроскопа позволяет проследить развитие очень тонких спиралей, едва заметных при обычном освещении.
Н. Глики

277. Получение монокристаллов InAs и GaAs. Греммельмайер (Herstellung von InAs- und GaAs-Einkristallen. Gremmelmaier R.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 511—513 (нем.)

Описана аппаратура для выращивания по методу вытягивания из расплава монокристаллов соединений типа InAs (I), GaAs (II), InP и GaP, т. е. разлагающихся при плавлении с улетучиванием As или P. Графитовый тигель с расплавом и приспособление для вытягивания находятся в отпаянной кварцевой трубке, стенки которой имеют т-ру выше т-ры сублимации легколетучего компонента. Приспособление для вытягивания перемещается при помощи магнита. Совершенные и достаточно крупные монокристаллы **I** получаются значительно легче, чем **II**. Последние часто имеют тонкую структуру из блоков, ориентированных под углом 0,5—2° один к другому. После получения безупречной затравки можно получить совершенные кристаллы **II**. Кристаллы **I** и **II** вытягивались в направлении [111]. Их длина 4—6 *см*, диам. 8—10 *мм*. Некоторые кристаллы образуют двойники с двойниковой плоскостью (111). В **II** проводимость сильнее изменяется по длине кристалла, чем

в I. Уд. сопротивление II $\sim 10^7$ *ом·см*, фотопроводимость хорошая. А. Хейнман

278. **Исследование роста кристаллов сахарозы в присутствии несахаров. О поведении монокристаллов в присутствии красителей. Кавалларо, Мантовани** (Ricerche sull'accrescimento di cristalli di saccarosio in presenza di non zuccheri. Sul comportamento di monocristalli in presenza di sostanze coloranti. Cavallaro Leo, Mantovani Giorgio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 6-7-8, 565—574 (итал.)

Исследованы случаи селективной адсорбции окрашенных в-в (конго красный, эозин, метиловый оранжевый, анилиновый синий, фуксин и др.) на некоторых определенных зонах кристаллов сахарозы (напр., на полярных гранях $1\bar{1}0$ и $\bar{1}\bar{1}0$ тростникового сахара). Проведенные исследования аналогичны исследованиям (Eguchi T., Morita S., Aoto E., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1949, **46**, 689; Jamane T., J. Scient. Res. Inst., 1951, **45**, 87) с кристаллами тростникового сахара, выращенными из водн. маточных р-ров в присутствии красителей. Авторы пользовались аппаратурой, способной обеспечить правильный рост монокристаллов во времени и препятствующей влиянию соседних кристаллов. В некоторых случаях результаты совпадают с результатами опытов с тростниковым сахаром, а в других случаях селективная локализация красителей на определенных зонах не имеет места. Напр., только на некоторых поликристаллах сахара, выращенных из р-ра, содержащего 0,1% эозина (или метилового оранжевого), обнаруживаются зоны селективной локализации красителя. Другие кристаллы остаются совершенно бесцветными. Монокристаллы сахара, выращенные в тех же условиях, такой селективной локализации не обнаруживают. Попытки установления связи между хим. структурой красителя и структурой зон кристалла приводят к выводу, что эта локализация связана скорее с окклюзией, чем с селективной адсорбцией. Т. Хоцянова

279. **Разрушение поверхностей кристалла при испарении и связь процесса разрушения со структурой границ зерен. Вотава** (Der Abbau von Kristalloberflächen durch Verdampfung und seine Beziehung zur Struktur von Korngrenzen. Votava Erwin), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 5, 309—311 (нем.; рез. англ.)

280. **Микроскопическое обнаружение элементарных областей в поликристаллическом титанате бария. Рюдигер** (Übermikroskopischer Nachweis der Elementarbereichstruktur bei vielkristallinem Bariumtitanat. Rüdiger O.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 24, 644 (нем.)

281. **Плеохроизм в синтетических рубинах. Деннинг, Мандарино** (Pleochroism in synthetic ruby. Denning Reynolds M., Mandarino Joseph A.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 1055—1061 (англ.)

Описан метод и результаты измерений относительной абсорбции света λ 486, 589 и 620 *mμ* в искусств. рубинах. Разница коэфф. поглощения вдоль направлений колебаний электрич. вектора необыкновенного (K_ε) и обыкновенного (K_ω) лучей (двупоглощение) изменяется с изменением направления и длины волны: вдоль оси *c* $\Delta K = K_\varepsilon - K_\omega \neq 0$ при $\lambda = 486$ *mμ* и равно нулю при остальных длинах волн; в других направлениях ΔK большей частью отрицательны; абс. величина двупоглощения в одних и тех же направлениях уменьшается по мере увеличения длины волны. С. Бацанов

282. **О тангенциальных скоростях роста элементарных слоев на поверхности кристалла. Чернов А. А.**, Кристаллография, 1956, **1**, № 1, 119—122

Рассмотрена кинетика тангенциального нарастания элементарных слоев разной толщины на поверхности растущего кристалла. Автор исходит из представления о существовании адсорбционного слоя на грани кристалла. Скорость перемещения слоев рассматривается на основе теории Франка, Бартона и Кабрера (Phil. Trans., 1951, **A243**, № 866, 299), исходя из предположения, что диффузия молекул существует и на боковых поглощающих поверхностях ступеней. На основе представления о «ползающих» молекулах выведена ф-ла зависимости скорости перемещения фронта элементарного слоя от его толщины. Подсчитаны скорости роста элементарных слоев для кристалла *n*-толуидина и проведено сравнение теоретич. и эксперим. данных. Е. Дукова

283. **Влияние посторонних примесей на рост кристалла дигидрофосфата аммония. Алемайкин Ф. М.**, Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1955, вип. 6, часть 2, 130

Содержание примесей в р-ре и в растущем кристалле $(NH_4)H_2PO_4$ (**I**) определяли спектрографически. Установлено, что примеси (Fe, Al, Mg, Ca, Cu, Si, Na, Mn, Pb, Cr, Mo, S и др.) входят в растущий кристалл, если их конц-ия в р-ре $> 0{,}1$—1%. Примесь молибдата аммония позволяет выращивать ромбич. кристаллы, хотя **I** имеет тетрагональную сингонию. Фосфаты Na или K позволяют получать неискаженную основную призму кристалла **I**. Примеси хромата и сульфата аммония увеличивают скорость роста вдоль оси *z* в 2—3 раза и сужают кристалл в направлении осей *x* и *y*, так что основная призма переходит в пирамиду. А. Хейнман

284. **Получение фигур травления с помощью ультразвуковых колебаний. Багдасаров Х. С., Капустин А. П.**, Кристаллография, 1956, **1**, № 1, 139—140

Предложен метод получения фигур травления в ультразвуковом поле на кристаллах, помещенных в насыщ. маточный р-р. Получены фигуры травления на различ. гранях ряда кристаллов. Облучение велось с помощью магнитострикционного генератора мощностью 1 *квт* и с частотой колебаний 40 *кгц* в течение 2—3 мин. М. Королева

---

285 К. **Лекции по металлографии. Квадрат, Васгестианова** (Přednášky z metalografie. Quadrat Otakar, Wasgestianová Marie. Praha, SNTL, 1956, 132 s., il., 15,50 Kčs.) (чеш.)

286 К. **Действие рентгеновского излучения большой энергии на твердые вещества. Кошуа, Фридель, Мотт, Эрпен, Блен, Эгрен, Кюрьен, Майер, Перио, Турнари, Ганс, Ламбер, Гинье, Шапиро, Иберефельд** (Action des rayonnements de grande énergie sur les solides. Cauchois Y., Friedel J., Mott N. F., Herpin A., Blin J., Aigrain P., Curien H., Mayer G., Perio P., Tournarie M., Gance M., Lambert M., Guinier A., Chapiro A., Uebersfeld J. Paris, Gauthier-Villars, 1956, 141 p., ill.) (франц.)

287 К. **3-й Международный конгресс по кристаллографии. Каталог выставки. Париж, 19—30 июля, 1954.** (3-e Congrès international de cristallographie. Catalogue de l'exposition, Paris, 19—30 juill. 1954. Mâcon, impr. de Protat frères, 1954, 116 p., ill.) (франц.)

288 К. **Введение в геометрическую кристаллографию. Фишер** (Einführung in die geometrische Kristallographie. Fischer Emil. Berlin, Akad. Verl., 1956, VIII, 162 S., ill., 23. DM) (нем.)

289 К. **Кристаллы. Шаскольская М. П.**, М., Гостехиздат, 1956, 228 стр., илл., 6 р. 60 к.

290 К. Механика твердых тел. Детуш (La mécanique des solides. Destouches Jean-Louis. Paris, Presses univ. France, 1956, 128 p., ill., 153 fr.) (франц.)

291 К. Цвета, вызванные облучением, и люминесценция. Вклад в минералогическую физику. Пшибрам (Irradiation colours and luminescence. A contribution to mineral physics. Przibram Karl. Transl. from the Germ. London, Pergamon Press Ltd, 1956, 332 p., ill) (англ.)

---

292 Д. Исследования по микротеории гомеополярных кристаллов типа алмаза. Машкевич В. С. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физики АН УССР, Киев, 1956

---

293 П. Способ выращивания монокристаллов и их применение. Кох (Verfahren zum Herstellen von Einkristallen und deren Verwendung. Koch Werner) [Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928674, 6.06.55

Способ выращивания монокристаллов (особенно Ge), разделенных границей зерен на 2 части, отличается тем, что кристаллизация проводится в горизонтальной лодочке из чистого углерода, отличающейся от лодочек обычного типа тем, что ее конец, с которого начинается кристаллизация, снабжен перегородкой, делящей эту часть лодочки по длине на 2 части. Перегородка может быть съемной. Два монокристалла, образующиеся с обеих сторон перегородки, продолжают расти в остальной свободной части лодочки, соприкасаясь по поверхности раздела. Получаемые этим способом двойные монокристаллы могут применяться в выпрямителях и некоторых электрич. несимметрично проводящих системах, напр. кристаллич. усилителях.

В. Кольцов

См. также: Рентгеногр., электроногр. исслед. 142, 363, 647, 648, 650, 667, 709, 710, 1031, 1104, 1106, 1124, 1126, 1314, 1405, 1406, 1674, 3229, 199Бх. Магнитный резонанс 128, 129, 131. Термодинамика кристаллов 135, 324, 328. Магнитные св-ва кристаллов 326, 1607. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 91, 100, 103, 105, 113, 147, 1134. Рост кристаллов 344, 345, 1426. Приборы и оборудование 1313, 1317, 1318. Др. вопр. 36, 39, 343, 369, 446, 564, 683, 703, 1105, 1315, 1432, 1541

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

294. Метод интегральных уравнений в теории жидкостей. Саролеа, Мейер (Integral equation method in the theory of liquids. Sarolea Liliane, Mayer Joseph E.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 6, 1627—1640 (англ.)

С целью отыскания общего подхода к выводу ур-ний состояния рассматривается система тождественных сферически симметричных молекул без внутренних степеней свободы (жидкость). Вводится функция распределения $F_n(r_1, r_2, \ldots r_n)$ такая, что величина $\rho^n F_n$, где $\rho = \bar{N}/V$, равна плотности вероятности того, что n молекул имеют координаты $r_1, r_2, \ldots, r_n$ независимо от положения других молекул. Также, по определению, $z = \exp[(\mu - \mu_0)/kT)]$, где μ — хим. потенциал; постоянная μ_0 находится из требования, что в идеально-газовом состоянии, когда $p \to 0$, $z \to 0$, должно быть $\rho/z = 1$. Вводятся функции $G_0 = e^{PV/kT}$, $G_n\{n\} = e^{PV/kT}(\rho/z)^n F_n\{n\}$, зависящие от n координат $\{n\} = r_1, r_2, \ldots r_n \ldots \infty$; при $z \to 0$, $\rho \to 0$ в силу $P = 0$ имеем $G_0^{(0)} = 1$, $G_n^{(0)} = F_n^{(0)}$. Из рассмотрения большого канонич. ансамбля получаются ур-ния: $G_n\{n\} = \Sigma_{N \geq 0}(z^N/N!)\int\cdots\int_V G_{n+N}^{(0)}\{\{n\}+\{N\}\} \times d\{N\}$, $G_n^{(0)}\{n\} = \Sigma_{N \geq 0}[(-z)^N/N!]\int\cdots\int_V G_{n+N}\{\{n\} + \{N\}\}\, d\{N\}$ (1), являющиеся исходными. Некоторые операторы O определяются соотношениями $OG_n = [\Sigma\{\nu\}_n \psi_\nu \{\nu\}_n] G_n$, $OG_n^{(0)} = [\Sigma\{\nu\}_n \psi_\nu^{(0)} \{\nu\}_n] G_n^{(0)}$, где символ $\Sigma\{\nu\}_n$ означает суммирование по ν до $\nu = n$ для всех возможных $n!/(n-\nu)!\nu!$ подпоследовательностей $\{\nu\}_n$ из n. Вид функций ψ_ν не специализируется, поскольку в окончательном результате они выпадают (впрочем, при спец. предположениях о виде потенциальной энергии функциям $\psi_\nu^{(0)}$ можно, как показано, придать смысл возмущения первого порядка). Действуя на обе стороны ур-ния (1) оператором O, можно показать, что $\psi_m = \Sigma_n L_{m,n} \psi_n^{(0)}$ и $\psi_m^{(0)} = \Sigma_n L_{m,n}^{(0)} \psi_n$, откуда $\Sigma_k L_{m,k} L_{k,n}^{(0)} = \delta_{mn} E_{n,n}$ (2). Это ур-ние является основным, из него видно, что задача нахождения ур-ния состояния сводится к отысканию матрицы, обратной некоторой заданной матрице, зависящей от μ и потенциала взаимодействия, как от параметров. Ур-ние (2), как показано, значительно упрощается при учете парных взаимодействий; при этом ур-ния Кирквуда, Ивона и Борна—Грина оказываются частным случаем полученных общих соотношений. При использовании аппроксимации Кирквуда получаются ур-ния, из которых следует, что аппроксимация нуждается в уточнении. Простейший метод введения поправок к аппроксимации последовательными шагами приводит к расходимостям. Интегральное ур-ние, аналогичное ур-нию Кирквуда, указывает на существование фазовых переходов, мало сходных с реально наблюдающимися. На основе приближения, отличающегося от аппроксимации Кирквуда, получено несколько более сложное ур-ние.

В. Цукерман

295. Модели ячеек и групп ячеек для жидкостей. Грин (Cell and cell-cluster models for liquids. Green H. S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 732—737 (англ.)

Один из вариантов ячеечной теории, изложенный в другой работе автора (РЖХим, 1956, 71046), подробно рассмотрен для случаев, когда жидкость находится в состоянии равновесия. Принцип минимизации свободной энергии Кирквуда использован при получении функции распределения по ячейкам и термодинамич. функций. Рассчитаны поправки к изотермам Леннард-Джонса и Девоншайра. Обобщение теории на «группы ячеек», как показано, приводит к незначительным поправкам.

Е. Бабенков

296. Второй вириальный коэффициент вблизи абсолютного нуля. Блатт (The second virial coefficient near absolute zero. Blatt J. M.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 2, 465—475 (англ.; рез. итал.)

Предложен новый, более корректный вывод квантовомеханич. выражения для второго вириального коэфф. Подробно обсуждается поведение коэфф. в предельном случае очень низких т-р. Результаты сопоставлены с расчетами других авторов.

В. Цукерман.

297. Ядерная релаксация и молекулярная ассоциация в жидкости. Джулотто, Ланци, Тоска (Nuclear relaxation and molecular association in liquids. Giulotto L., Lanzi G., Tosca L.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 632—633 (англ.)

Указывается на возможность исследования молекулярной ассоциации в жидкостях путем анализа экспериментальных данных по ядерной термич. релаксации. Согласно

теории (Bloembergen, Purcell, Pound, Phys. Rev., 1948, **73**, 679, Bloembergen N. Nuclear magnetic relaxation. The Hague, 1948), соотношение между временем термич. релаксации T_1, временами релаксации T_1' и T_1'', относящимися соответственно к трансляциям и вращениям молекулы, имеет вид $1/T_1 = 1/T_1' + 1/T_1''$. В случае воды T_1'' может быть связано со временем релаксации теории Дебая для поглощения и дисперсии в полярных жидкостях на радиочастотах. При $\tau \ll (1/\nu_0)$ (ν_0 — ларморова частота) T_1'' и τ обратно пропорциональны этой частоте; с другой стороны, по Дебаю, $\tau = 4\pi\eta a^3/\kappa T = 3\eta V/\kappa T$, где η — вязкость жидкости, a и V — радиус и объем молекулы. Аналогичные высказывания о связи вязкости жидкости с T_1 могут быть сделаны и в случае более сложных молекул. На аппаратуре, описанной ранее (РЖХим, 1956, 39929), измерены времена ядерной релаксации р-ров C_6H_5Cl в CCl_4 и C_6H_5OH в CCl_4 при различных конц-иях. Для р-ра C_6H_5Cl величина $\eta_0/T_1\eta$, где η_0 — вязкость чистого CCl_4, а η — вязкость р-ра, линейно растет с конц-ией; отсюда сделан вывод, что в этом р-ре нет ассоциации. Та же величина для р-ра C_6H_5OH достигает максимума при 0,2 M, откуда следует, что ассоциация увеличивается с конц-ией, а при больших конц-иях ассоциаты теряют жесткость. Результаты согласуются с измерениями τ (РЖХим, 1954, 21415). Е. Бабенков

298. **Дальнейшие результаты уравнения состояния Монте-Карло. Розенблат, Розенблат** (Firther results on Monte Carlo equations of state. Rosenbluth Marshall N., Rosenbluth Arianna W.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 5, 881—884 (англ.)

Методом Монте-Карло (РЖХим, 1955, 36818) получено ур-ние состояния для случая жестких сфер. Даются некоторые качеств. результаты для системы двумерных молекул с взаимодействием Леннард—Джонса и обсуждаются границы применимости метода. Н. Афонский

299. **Радиальная функция распределения для жидкости из жестких сфер, рассчитанная методом Монте-Карло. Олдер, Франкел, Левинсон** (Radial distribution function calculated by the Monte-Carlo method for a hard sphere fluid. Alder B. J., Frankel S. P., Lewinson V. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 417—419 (англ.)

Две процедуры, основанные на методе Монте-Карло, были применены для расчета радиальной функции распределения $g(R)$ жидкости из жестких сфер при плотностях упаковки $\leqslant 20\%$ и 72,4% (от наиболее плотной упаковки). В первом случае сферы диаметра $d=(0{,}02)^{1/2}$ последовательно помещались в куб. «ящик» объема $v = 1$ и координаты центра каждой сферы описывались 9-значным числом (первые три цифры определяли координату x и т. д.) «Произвольность» помещения каждой последующей сферы, необходимая для статистич. расчета, достигалась следующим образом: производилось последовательное возведение в квадрат ряда 9-значных чисел и за координаты следующего «произвольного» положения принималась группа из 9 цифр, образующих «середину» соответствующего квадратичного числа. Новая сфера сохранялась в объеме v, если она не попадала на уже занятое место. Этот расчет производился на электронной счетной машине. Операции сводились к табулированию для каждой новой частицы квадратов расстояний R^2 до всех остальных частиц, и $g(R)$ определялась по ф-ле $g(R)=\Delta n\,\{[N(N-1)/2]\,4\pi R^2\Delta R\}^{-1}$, где Δn — кол-во пар частиц, разделенных расстояниями, заключенными в интервале $R - R + \Delta R$, а N — полное кол-во частиц в «ящике». Вторая процедура основана на известном принципе беспорядочного нарушения псевдокристаллической (в данном случае гексагональной) упаковки частиц (см. пред. реф.). В обоих случаях были получены результаты, согласующиеся с расчетными данными других авторов. Существенно, что при больших плотностях положение пика $g(R)$ не совпадает с точкой контакта двух сфер. Библ. 6 назв. С. Френкель

300. **Вириальные коэффициенты и межмолекулярный потенциал малых несферических молекул. Кихара, Мидзуно, Канеко** (Virial coefficients and intermolecular potential for small nonspherical molecules. Kihara Taro, Midzuno Yukio, Kaneko Shobu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 362—366 (англ.)

Рассматривается газ, состоящий из небольших молекул, форма которых незначительно отличается от сферической. Показано, что при потенциале взаимодействия вида $U(r) = [U_0/(n-6)]\,[6(r_0/r)^n - n(r_0/r)^6]$ поправки к вириальным коэфф., обусловленные несферичностью, эквивалентны квантовым поправкам. Для водорода ($U_0/k = 39{,}8°$K, $r_0 = 3{,}20$A) на основе литературных эксперим. данных подсчитан третий вириальный коэфф., удовлетворительно согласующийся с наблюдениями при средних т-рах (150—300° K). Результаты использованы для расчета межмолекулярного потенциала при таких взаимных расположениях молекул, когда они находятся в одной плоскости и углы между их осями кратны $\pi/2$. В этом примере на эквивалентность несферичности и квантовых эффектов указывает сопоставление с квантовомеханич. расчетом. Аналогично рассмотрены смеси различных молекул (аргон-водород). Е. Бабенков

301. **О превращении λ-перехода в гелии в присутствии теплового потока в особый переход первого рода. Пешков В. П.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 3, 581—582

Наблюдалось превращение при помощи теплового потока λ-перехода в гелии в переход первого рода, характеризующийся не только разрывом на границе значений энтропий и объемов, но и т-р и, по-видимому, давлений. Автор предлагает назвать такой переход либо особым переходом первого рода, либо переходом нулевого рода. Е. Бабенков

302. **К теории термодиффузии в жидкостях. V. Кинетическая теория самодиффузии и самотермодиффузии в воде. Александер** (Zur Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. V. Kinetische Theorie der Selbstdiffusion und Selbstthermodiffusion in Wasser. Alexander Karl F.), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 5/6, 357—368 (нем.)

Развивается модель элементарных перемещений в чистой воде, согласно которой элементарные процессы, определяющие скорость самодиффузии, дипольной ориентации и самотермодиффузии, заключаются в активированном вращении неассоциированных (в смысле Eucken A., Göttinger Nachr., Math.-physik. Kl., 1946, 38, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 1948, **52**, 255) молекул H_2O. Рассчитанные на основании этой модели из коэфф. самодиффузии частоты вращения хорошо согласуются с частотами рамановских спектров при заторможенном вращении. С использованием результатов предыдущих частей этой работы и результатов Эйкена (см. ссылку выше) относительно структуры ассоциатов воды рассчитана энергия активации самодиффузии воды. Ее температурный коэфф. хорошо согласуется с расчетами по эффекту Соре. Часть IV см. РЖХим, 1956, 57608. В. Цукерман

303. **Обобщающие зависимости для теплопроводности газов при атмосферном давлении. Цедерберг Н. В.,** Теплоэнергетика, 1956, № 7, 7—11

Предложена ф-ла для теплопроводности λ газов: $\lg(\lambda/\lambda_{(кр)}) = a\lg\tau + b(\lg\tau)^2 + c(\lg\tau)^3$, где $\tau = T/T_{(кр)}$. Приведены следующие значения констант a, b, c, соот-

ветственно: 1) при $\lg \tau < 0$ для двухатомных газов 1,000; 0; 0; трехатомных 1,325; —0,631; —1,540; восьмиатомных (этан) 1,764; 2,318; 4,787; семнадцатиатомных 2,298; 5,0[illegible]8; 13,106; 2) при $\lg \tau > 0$ для двухатомных 0,9340; —0,0[illegible]23; —0,0511; трехатомных 1,440; 0,0115; 0,2141. Максим. отклонение вычисленных λ от наблюдаемых $\pm 11\%$, среднее $\pm 4,7\%$ (рассмотрено 15 в-в). Обзор. Библ. 6 назв. В. Цукерман

304. Коэффициент самодиффузии тетраметилолова. Бамбинек, Фрейзе (Der Selbstdiffusionskoeffizient des Zinntetramethyls. Bambynek W., Freise V.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 5-6, 317—331 (нем.)

С использованием радиоактивного изотопа C^{14} измерен коэфф. самодиффузии тетраметилолова в интервале 10—30°. Уточнены также данные о плотности, вязкости и показателе преломления. При 20° коэфф. самодиффузии равен $2,29 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* и энергия активации самодиффузии 1,87 *ккал*. Результаты обсуждаются в рамках различных предлагавшихся ранее теорий. Е. Бабенков

305. Вязкость бинарных газовых смесей метан-двуокись углерода и этилен-аргон. Джексон (Viscosities of the binary gas mixtures, methane-carbon dioxide and ethylene-argon. Jackson W. (Morrison), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 789—791 (англ.)

На описанном ранее (РЖХим, 1956, 16516) капиллярном вискозиметре получены для 25° следующие значения вязкости (в *μпуазах*) смеси метан-двуокись углерода (в скобках конц-ия метана в моль %): 151,0 (0); 150,9 (2,2); 149,4 (10,3); 147,7 (18,3); 145,3 (29,7); 141,4(42,1); 137,3 (53,7); 132,8(65,1); 129,1(73,0); 124,8 (78,9); 122,6(85,0); 119,2 (90,5); 117,4 (93,3); 111,4(100) и смеси этилен-аргон (в скобках конц-ия этилена в моль%): 225,2(0); 211,1 (10,0); 196,3(20,0); 182,7 (30,0); 169,8 (40,0); 158,0 (50); 147,0 (60,0); 135,0 (70,0); 124,2 (80,0); 113,6 (90,0); 104,2 (100,0). Результаты хорошо согласуются с расчетами по известной ф-ле (J. Chem. Phys., 1950, **18**, 517) В. Цукерман

306. О диэлектрической постоянной полярных жидкостей. Ясуми, Комоока (On the dielectri, constant of polar liquid. Yasumi Masasi, Komooka Hitoshi.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 407—412 (англ.)

Основываясь на классич. представлениях о распределении электричества в сплошной среде, авторы получили для полярных жидкостей следующее соотношение:

$$\varepsilon - n^2 = (4\pi N\mu_0^2 / 3V kT) [(n^2+2)/3] \{1 + [(n^2-1)/3]^2\} + $$
$$+ 8\pi N\mu_0^2 / 3 kTV [(n^2+2)/3] [(n^2-1)/3] L(y),$$ где $L(y)$ —

функция Ланжевена, $y = (n^2+2)\mu_0^2 / 3a^3kT$, a — радиус молекулы, считаемой сферой. При $y > 3$ она упрощается: $\varepsilon - (n^2+2)/3 = 4\pi N\mu_0^2 \ (n^2+2)^3 / 81kTV$. Вычисленные значения диэлектрич. постоянной бензонитрила, нитробензола, этилйодида и хлорбензола систематически выше, а этилбромида — ниже наблюдаемых. При этом вблизи точки кипения расчеты лучше согласуются с опытом, чем вблизи точки плавления.

В. Цукерман

307. Движение ньютоновской жидкости между вращающимися коаксиальными цилиндрами при наличии внутренних тепловых процессов, влияющих на вязкие свойства. Гораздовский Т. Я., Регирер С. А., Ж., техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1532—1541

Указывается, что при исследовании в ротационном вискозиметре вязкости жидкости может происходить сильный разогрев, меняющий ее реологич. свойства. Исходя из основных дифференциальных ур-ний, описывающих движение вязкой жидкости, авторы получают общее решение задачи о течении и теплообмене в вязком слое между двумя вращающимися коаксиальными цилиндрами бесконечной длины с учетом диссипации энергии, теплопроводности и зависимости вязкости от т-ры для установившегося режима. Указан метод отыскания частных решений применительно к обработке вискозиметрич. эксперимента и определения вязкости и ее температурного хода в окрестности данной т-ры. Дано сравнение метода с изотермич. теорией. Указывается на целесообразность применения подобных методов в исследованиях вязкости, особенно структурированных систем. В. Цукерман

308. О протонной проводимости в воде. Крог-Му (On the proton conductivity in water. Krogh-Moe Jan), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 331—332 (англ.)

Принимая для объяснения большой подвижности ионов H_3O^+ и OH^- в воде механизм переноса протона в водородных мостиках, автор пользуется ур-нием $u = (C/T) \cdot f(T) \exp(-q/RT)$ (Gierer A., Wirtz K., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 914). При допущении, что $f(T)$ пропорционально числу молекул воды, содержащих лишь одну установившуюся водородную связь, и что разрыв водородной связи с последующей реориентацией молекулы определяет скорость процесса, получено для H_3O^+ значение энергии активации переноса $q = 1,7$ *ккал/моль* для т-р до 200°, что соответствует энергии разрыва водородной связи в воде (РЖХим, 1956, 60971). Энергия активации переноса для OH^- выше на 0,6 *ккал/моль* (см. первую ссылку), повидимому, вследствие различия в окружении. А. Золотаревский

309. Вязкость жидких углеводородов. Грунберг (The viscosity of liquid hydrocarbons. Grunberg L.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 380, 249—262 (англ.)

Простое ур-ние $\eta \propto \exp(\Delta E/RT)$, выражающие отношение вязкости и т-ры, не применимо к углеводородным маслам, так как изменения т-ры сопровождаются изменениями в расположении и конфигурации молекул. Эти изменения изучались путем разделения свободной энергии (ΔE) на энергетич. фактор и энтропию формы. Для изучения изменений энтропии формы за начальное состояние была выбрана т-ра кипения при атмосферном давлении, так как она соответствует высшей степени дезориентации молекул, возможной в жидкости при атмосферном давлении. Для характеристики вязкостно-температурной зависимости углеводородных масел автор предлагает ур-ние, включающее три константы, требующие измерений при трех т-рах. В заключение приводится дискуссия по работе автора. В. Шер

310. Сжимаемость и термодинамические свойства газов и жидкостей. II. Коэффициент сжимаемости, упругость пара и энтропия испарения. Пицер, Липман, Керл, Хаггинс, Питерсен (The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. Pitzer Kenneth S., Lippman David Z., Curl R. F., Jr, Huggins Charles M., Petersen Donald E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3433—3440 (англ.)

На основании соображений, изложенных в части I (РЖХим, 1956, 28393), в качестве параметров для расчета свойств в-ва в жидкой и газовой фазах выбраны приведенная т-ра T_r, приведенное давление P_r и ацентрический коэфф. $\omega = -\lg P_r - 1,000$, где P_r — приведенное давление пара при $T_r = 0,7$. На основании эксперим. данных для 14 различных в-в в области T_r от 0,8 до 4,0 и P_r от 0 до 9 составлены графики для зависимости коэфф. сжимаемости $z = PV/RT$ от ω. Эту зависимость с достаточной точностью можно считать линейной, т. е.

$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$. Исходя из этого, авторы рассчитали таблицы значений $Z^{(0)}$ и $Z^{(1)}$ в зависимости от T_r и P_r для указанной области. Рассчитана таблица для упругости пара, энтропии испарения, а также объемов и сжимаемостей жидкости и пара вдоль линии сосуществования фаз. Отклонения от опыта для различных в-в лежат в пределах $\pm 2\%$. А. Лихтер

311. **Твердость стекла по внедрению как закон, дающий шкалу энергии. Рослер** (Indentation hardness of glass as an energy scaling law. Roesler F. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 1, 55—60 (англ.)

Дана сводка полученных различными исследователями эксперим. ф-л, связывающих размеры круговых трещин, образующихся при действии шаровых инденторов на стекло с величиной силы, вызывающей эти трещины. Указывается, что все найденные ф-лы подтверждают закон Ауербаха. Оценены предельные значения радиуса кривизны индентора, при котором закон Ауербаха может иметь место. П. Бокин

312. **Электрическая прочность газов. Вайда** (Gázok villamos szilárdsága. Vajda György), Magyar tud. akad. müsz. tud. oszt. közl., 1956, **18**, № 1-4, 277—295 (венг.)

Критический обзор. Библ. 21 назв. А. Алмазов

---

313 Д. **К температурной зависимости ближнего порядка в простых жидкостях. Цветков В. П.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Львовск. ун-т, Львов, 1956

См. также: Термодинамика 331. Межмол. взаимодействия 70—72, 77, 138—141, 148, 150, 151, 153, 154. Строение и физ. характеристики 64. Др. вопр. 36, 37

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

314. **Стандартизация источников радиоактивного излучения. Манов** (Standartization of radioactive sources. Manov George G.), Annual Rev. Nuclear Sci., Vol. 4, Stanford, Calif., 1954, 51—68 (англ.)

Обзор. Библ. 134 назв. М. Полтева

315. **Абсолютные измерения альфа-активности. Кертис, Хейд, Олт, Эйкелберджер** (Absolute alpha counting. Curtis Mary Lou, Heyd J. W., Olt R. G., Eichelberger J. F.), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 38—41 (англ.)

Для активностей меньше 10^5 распадов/мин. предложен абсорбционный метод определения абс. α-активности, пробега α-частиц, величины обратного рассеяния и самопоглощения. Устройство для абсорбционных измерений с телесным углом 2π описано ранее (РЖХим, 1956, 53862). В этих условиях поглощение α-излучения подчиняется линейному закону: $I = I_0 - I_0 (t/r)$ (I — активность, измеренная при толщине поглотителя, равной t, I_0 — абс. активность, r — пробег α-частиц). Отрезок, отсекаемый прямой (I, t) на оси I, равен I_0; отрезок, отсекаемый на оси t, равен r. При измерении абс. активности толстых источников вносятся поправки на обратное рассеяние и самопоглощение. Абс. измерения высокой активности ($10^5 - 10^9$ распадов/мин.) производится с помощью пропорционального счетчика и коллимирующего приспособления с низким геом. фактором. При этом использована конструкция, позволяющая точно вычислить геом. фактор и обеспечивающая его постоянство в пределах 0,1%. Измерения на счетчике этого типа дали результаты лишь на 0,06% ниже, чем полученные абсорбционным методом, и на 0,17% выше, чем результаты калорим. измерений. Приведен ряд схем измерений. В. Левин

316. **Метод измерения активности двуокиси углерода-14 с применением жидкого сцинтиллятора. Пасман, Радин, Купер** (Liquid scintillation technique for measuring carbon-14—dioxide activity. Passmann John M., Radin Norman S., Cooper John A. D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 484—486 (англ.)

Активная CO_2 растворяется в р-ре четвертичного аммонийного основания (АО) высокого мол. веса в смеси толуола (I) с метанолом (II), содержащей сцинтиллятор. АО приготовляется из *п*-диизобутилкрезоксиэтоксиэтил диметилбензиламмонийхлорида (гиамин) действием р-ра Ag_2O в **I**. 0,5 *М* р-р АО в смеси равных объемов **I** и **II** помещают в колбу, соединенную трубкой со второй колбой, куда вносится в-во, содержащее CO_2. Затем добавляют H_2SO_4 и колбы встряхивают ~90 мин. для завершения диффузии CO_2 в р-р АО. Затем последний переносят в цилиндрич. измерительный сосуд, разбавляют **I** до 30 *мл*, добавляют 5 *мл* 2,1%-ного р-ра 2,5-дифенилоксазола (сцинтиллятор) в **I**, охлаждают до 5° и производят измерение активности. Эффективность измерения не зависит от кол-ва CO_2 в пробе, поэтому нет необходимости точно определять это кол-во, а также применять реактивы, свободные от CO_2. Точность определения 0,34%. Можно измерять активность проб, содержащих до 5 ммолей CO_2. По предварительным данным в р-ре АО можно растворять также аминокислоты, слизевую к-ту, H_2S и SO_2. В. Левин

317. **Определение возраста при помощи радиоуглерода с применением пропорционального счетчика, наполненного двуокисью углерода. Де-Врис, Барендсен** (Radio-carbon dating by a proportional counter filled with carbondioxide. De Vries Hl., Barendsen G. W.), Physica, 1953, **19**, № 10, 987—1003 (англ.)

Описаны методика измерения и аппаратура, используемая для определения природной активности C^{14}. Эффективность счета в чувствительной области, обусловленная C^{14}, составляет 5,6 имп/мин при фоне 3,9 имп/мин; CO_2, наполняющая счетчик, находится при давл. 3 *атм*; показано, что давление может быть увеличено до 15 *атм*. Л. Кузьмина

318. **Получение хромата натрия-Cr^{51} для определения объема эритроцитов. Нумеров** (On the preparation of sodium chromate — Cr^{51} for red cell volume determinations. Numerof Paul), J. Lab. and Clin. Med., 1955, **46**, 484—485 (англ.)

Описано получение $Na_2Cr^{51}O_4$ из $Cr^{51}Cl_3$ действием H_2O_2 в щел. среде. Д. Лозовский

319. **Химические эффекты ядерной реакции $N^{14}(n, p)C^{14}$. Янкунч** (Chemical effects of the nuclear transformation $N^{14}(n, p)$ C^{14}. Yankwich Peter E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 301—309 (англ.)

Рассматривается физ. и хим. поведение атомов углерода с высокой энергией в ионных кристаллич. решетках. Сравниваются предложенные ранее механизмы процессов рассеяния энергии (Libby W. F., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2523). Распределение радиоуглерода между продуктами нейтронного радиационного захвата в кристаллах, содержащих многоатомные ионы, лучше объясняется моделью, приписывающей горячему атому радиоуглерода свободный пробег порядка нескольких десятков Å. Б. Каплан

320. **Применение изотопов в химии. Реберг** (Die Anwendung von Isotopen in der Chemie. Rehberg Heinrich), Atomkern-Energie, 1956, № 5, 170—171 (нем.)

Обзор. М. Полтева

321. Тяжелая вода. Кун (Schweres Wasser. Kuhn Werner), Phys. Bl., 1956, **12**, № 6, 257—260 (нем.)
Обзор. М. Полтева

См. также: Радиоактивн. св-ва 47. Введение в молекулу 752, 759, 773, 776, 778, 970, 971, 999, 1001, 1060. Изотопные эффекты 427, 428, 463, 793. Изотопный обмен 424—426, 677, 1005, 1157. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 391, 392, 775, 777; в физ. процессах 208, 592, 593, 614; в биохимии 12—15Бх, 190Бх, 220Бх, 351Бх, 366Бх, 407Бх, 408Бх, 419Бх, 429Бх, 433Бх, 478Бх, 505Бх, 524Бх, 525Бх, 555Бх, 565Бх, 577Бх, 583Бх, 596Бх, 597Бх, 611Бх, 621Бх, 626Бх, 661Бх, 662Бх, 664Бх, 670Бх, 671Бх, 681Бх, 689Бх, 693Бх, 697—699Бх, 709Бх, 715Бх, 744Бх, 745Бх, 805Бх, 806Бх, 821Бх, 846Бх, 851Бх, 866Бх, 876Бх, 920Бх, 923Бх, 926Бх, 934Бх, 935Бх, 942Бх, 993Бх, 1062Бх, 1122Бх; в пром-сти 1371, 1457, 1554, 1699, 1700, 1783, 2947, 3276; в аналит. химии 1193, 1205, 1234, 1282. Изотопы в геохимии 696, 698—702, 704, 706, 710. Др. вопр. 448, 461, 462, 464, 471, 474—476, 662, 1150, 1322—1324, 1839—1841, 3231

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

322. Давление насыщенного пара этилена при низких температурах и величина разности термомолекулярного давления в трубках различных диаметров. Листер, Мак-Доналд (The saturated vapour pressure of ethylene at low temperatures and the magnitude of thermomolecular pressure differences in tubes of various diameters. Lister B. A. J., McDonald L. A., Miss), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1955, N C/R 1122, 7 pp., ill. (англ.)

При измерении малых давлений, в случае если измерительный прибор находится при т-ре, отличающейся от т-ры системы, давление в которой измеряется, необходимо вводить поправки на термомолекулярное течение. Давление насыщ. пара этилена было измерено при т-рах от —196 до —183°. При измерении давления (p_2) от $1 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. в трубках с диам. $R = 0{,}5$ *мм*, т. е. при $R / \lambda < 1$ ($\lambda = 3{,}5$ *см* — свободный пробег молекулы при 0° и $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.), истинное давление насыщ. пара (p_1) с учетом поправки на разницу термомолекулярного давления вычислялось по ф-ле: $\ln p_1 / p_2 = {}^1/_2 \ln T_1 / T_2 + {}^1/_2 (1+n) \ln \{1 + [(1+n) / (1+2n)] \cdot 2l \cdot R / \lambda_1\} / \{1 + [(1+n) / (1+2n)] 2l \cdot R / \lambda_2\}$, где эмпирич. константы $n = 0{,}45$; $l = 3$ (2). Зависимость полученных при расчетах величин p_1 от т-ры выражена ур-нием: $\lg p\,мм = 1{,}5477 - 1038{,}1\ (1 / T - 0{,}0110) + 16537\,(1 / T - 0{,}0110^2)$. Получены эксперим. кривые и вычислены поправки для трубок диам. 5,15 и 30 *мм*.
Л. Белых

323. Термодинамические функции фосфина и иона фосфония. Олтшуллер (Thermodynamic functions for phosphine and the phosphonium ion. Altshuller Aubrey P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4220—4221 (англ.)

В предположении жесткого вращения и гармонич. колебаний вычислены термодинамич. функции фосфина (**I**) (ср. Stevenson D. P., Yost D. M., J. Chem. Phys. 1941, **9**, 403) и иона фосфония (**II**) для идеального газообразного состояния. Использованы следующие литературные данные: для **I** — $I_a = 7{,}16 \cdot 10^{-40}$, $I_b = I_c = 6{,}285 \cdot 10^{-40}$; ν_1 (1) = 2322,9, ν_2 (1) = 990, ν_3 (2) = 2328, ν_4 (2) = 1121; для **II** — $I = 9{,}00.10^{-40}$ (расстояние P—H равно 1,42 ± 0,02 A); ν_1 (1) = 2304, ν_2 (2) = 1040, ν_3 (3) = 2370, ν_4 (3) = 930. Табулированы C_p^0, $(H^0 - H_0^0) / T$, $-(F^0 - H_0^0) / T$ и S^0 для **I** в интервале 200—1500° К и для **II** в интервале 200—1000° К (до 400° К через 50°, а затем через 100°). Термодинамич. функции в указанном порядке при 298, 16° К составляют (*кал / град·моль*): для **I** 8,87; 8,16; 42,07; 50,23; для **II** 10,01; 8,42; 40,40; 48,82. По энтропиям **I** и **II** рассчитано ΔS р-ции PH_3 (газ) + H^+ (газ) → PH_4^+ (газ) при 298,16° К. Найденное значение $\Delta S = -27{,}42$ энтр. ед. близко к $\Delta S = -27{,}55$ энтр. ед. для аналогичной р-ции с NH_3 (РЖХим, 1956, 15284).
И. Годнев

324. Удельная теплоемкость и другие термодинамические функции ромбической и моноклинной серы и их приложение к кинетике и термодинамике фазового перехода. Брэдли (The specific heat and other thermodynamic functions of rhombic and monoclinic sulphur and their application to the kinetics and termodynamics of phase transformation. Bradley R. S.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1182—1187 (англ.)

Показана возможность расчета уд. теплоемкости ромбич. серы в интервале 360—20°К на основе двух дебаевских характеристич. т-р (для колебаний и вращений) и ряда эйнштейновских характеристич. т-р, полученных по спектроскопич. данным для молекулы S_8. На основе этих же данных показана возможность расчета энтропии, свободной энергии и давления пара ромбической серы. Сделана попытка расчета дебаевских характеристич. т-р моноклинной серы и произведен расчет ее теплоемкости в том же интервале т-р. Т. Резухина

325. Теплоемкость цейлонского графита при низкой температуре. Де-Сорбо (Low temperature heat capacity of seylon graphite. DeSorbo Warren), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4713—4715 (англ.)

Для выяснения влияния размеров кристаллич. частиц графита на его теплоемкость c_p измерена c_p цейлонского натурального графита (**I**) в интервале т-р от 17 до 300° К в калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1954, 39254). Точность измерения c_p между т-рой жидкого воздуха и 0° C составляла 0,5%, в области т-р жидкого воздуха от 4 до 5% и при комнатных т-рах ~2%. Из плавных кривых $c_p - T$, $c_p - \lg T$ при использовании правила Симпсона получены значения термодинамич. функций **I**, которые отличаются от значений соответствующих термодинамич. функций графита сорта CS (**II**) (см. ссылку). Для (**II**): $(H_0 - H_0^0)_{298,16°\,К} = 251 \pm 2$ *кал / г-атом* и $S^0_{298,16°\,К} = 1{,}372 \pm 0{,}005$ энтр. ед., тогда как для **I** $(H_0 - H_0^0)_{298,16°\,К} = 230 \pm 4$ *кал / г-атом*, $S^0_{298,16°\,К} = 1{,}29 \pm 0{,}01$ энтр. ед. Поскольку это расхождение превышает ошибку опыта и не может быть объяснено малым различием в содержании золы (0,2% для **II** и 0,06% для **I**), то несовпадение c_p **I** и **II**, по мнению автора, вызвано различными размерами кристаллич. частиц **I** и **II** (соответственно 400 и 230 A). Ю. Третьяков

326. Эффекты взаимодействия в некоторых парамагнитных солях. Бензи, Кук, Уитли (Interaction effects in some paramagnetic salts. Benzie R. J., Cooke A. H., Whitley S.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A 232**, № 1189, 277—289 (англ.)

Методом парамагнитной релаксации (Casimir H. B. G., Du Pré F. K., Physica, 1938, **5**, 507) измерена теплоемкость ряда парамагнитных солей: $CuSO_4 \cdot X_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (X—одновалентный ион), аналогичных солей кобальта, $CoSiF_6$ и др., а также смешанных кристаллов (различного состава) этих солей с изоморфными диамагнит-

ными солями (соответствующие соли цинка) при т-рах от 1 до 4,2°K. Показано, что теплоемкость обусловлена расщеплением энергетич. уровня основного состояния магнитного иона за счет ядерного эффекта и эффекта Штарка, а также магнитным дипольным и обменным взаимодействиями ионов. В смешанных кристаллах парамагнитной соли с изоморфной диамагнитной солью доля теплоемкости, обусловленная взаимодействиями между ионами, уменьшается, а обусловленная ядерным эффектом и эффектом Штарка остается почти неизменной. Найдено, что величины, обусловленные расщеплением уровней, хорошо согласуются с величинами, рассчитанными из данных парамагнитного резонанса, тогда как доля теплоемкости, обусловленная взаимодействием ионов, иногда несколько превышает величину, рассчитанную на основе только магнитного дипольного взаимодействия. Сделан вывод, что обменное взаимодействие велико, даже если магнитные ионы находятся друг от друга на расстоянии 6—8 А. Показано, что у некоторых солей эффект, обусловленный расщеплением уровней, очень чувствителен к небольшим искажениям кристаллич. решетки. Ю. Третьяков

327. Изучение теплоемкости стекол в функции температуры. Прод'омм (Étude de la chaleur spécifique des verres en fonction de la température. Prod'homme Micheline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 180—181 (франц.)

Методом дифференциального термич. анализа изучена истинная теплоемкость стекол различного состава от 100° до т-ры размягчения взятого образца. В качестве эталона был использован кремнезем, для которого известны $c_p = f(t)$. Исходя из истинной теплоемкости кремнезема для усредненной т-ры $^1/_2(t_1 + t_2)$, определяли величину теплоемкости стекла. При условии достаточно близких значений t_1 и t_2 найденную величину c_p можно считать истинной теплоемкостью. Кривые $c_p - t^0$ имеют аномальный ход в области т-р 450—650°, который автор объясняет превращением 2-го рода у SiO_2. И. Рассонская

328. Об удельной теплоемкости нормального твердого спирта с вероятным числом атомов углерода 32. Сисикура (On the specific heat of normal solid alcohol of propable carbon number 32. Shishikura Ren), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 903 (англ.)

Измерена удельная теплоемкость нормального твердого спирта (I) в интервале т-р 35—105°. I экстрагирован из карнаубского воска, очищен и перекристаллизован из бензола и лигроина. Хим. и рентгеноструктурный анализы показали, что число атомов C в I равно 32. Пики теплоемкости найдены при 86,4° (точка плавления) и при 73°. Последний из указанных, по мнению автора, обусловлен ротационным переходом, связанным с изменением симметрии решетки. Теплоты перехода и плавления равны соответственно 11,5 *кал/г* и 40,3 *кал/г*. В. Фирсов

329. Термохимический закон постоянных разностей и теория сильных электролитов. Капустинский А. Ф., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115**, № 10, 47—49

Подвергается обсуждению термохим. закон постоянных разностей. Автор обосновывает закон теоретич. выводом, построенным на теории сильных электролитов. При этом устанавливается, что для бесконечного разбавления разность теплот образования сильных электролитов с одинаковым анионом равна одной и той же постоянной величине — разности теплот образования катионов. Аналогичный вывод следует для любой пары электролитов с одинаковыми катионами, но с разными анионами. На примере щел. галогенидов в воде при бесконечном разбавлении доказывается применимость закона для всех сильных электролитов и непригодность для слабых электролитов (пример с соединениями ртути). В заключение дается авторская формулировка закона: «для сильных электролитов при бесконечном разбавлении разности в теплотах образования электролитов с одинаковым ионом не зависят от природы одинаковых ионов, равняются разности теплот образования неодинаковых ионов и потому постоянны». В. Посыпайко

330. Теплоемкость водных растворов хлорида и нитрата уранила и кажущаяся моляльная теплоемкость иона уранила. Капустинский А. Ф., Липилина И. И., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, 264—267

В калориметре, описанном ранее (Капустинский А. Ф., Клокман В. Р., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1943, № 4), 259), определены теплоемкости водн. р-ров (от 0,1 до 0,9 *Мл*) хлорида и нитрата уранила при 25°. Кажущаяся моляльная теплоемкость связана с моляльной конц-ией (m) ур-ниями вида $\varphi_{c_{p_2}} = -55,80 + 53,01\sqrt{m}$; $\varphi_{c_{p_2}} = -30,94 + 55,01\sqrt{m}$ для UO_2Cl_2 и $UO_2(NO_3)_2$ соответственно. На основании литературных данных (Мищенко К. П., Пономарева А. М., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 998) показано, что анионы Cl^- и NO_3^- оказывают аддитивное действие на теплоемкость р-ров при бесконечном разведении. Близкое совпадение значений $\varphi^0_{c_p\, UO_2^{2+}} = -26,2 \pm 2,0$ *кал/град·г-ион*, вычисленных из теплоемкостей р-ров UO_2Cl_2 и $UO_2(NO_3)_2$ по системе Капустинского (РЖХим, 1953, 6151), подтверждает, что соли уранила в водн. р-рах полностью диссоциированы. И. Соколова

331. Новые таблицы опорных значений энтальпий и удельных объемов водяного пара. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 472—475; Теплоэнергетика, 1956, № 1, 16—21

По результатам эксперим. исследований последних лет (главным образом по материалам Всесоюзного Теплотехнич. ин-та и Моск. Энергетич. ин-та) составлены таблицы опорных значений энтальпий и уд. объемов водяного пара до давлений в 500 *ата* (с шагом 50 *ата*) и до т-р 650° (с шагом 50°); (существующие, принятые в 1934 г., скелетные таблицы включают соответствующие значения до 300 *ата* и 550°, причем в области $>450°$ они получены экстраполяцией). Вычисления выполнены графич. и численными методами без привлечения каких-либо аналитич. ур-ний состояния. Область параметров, в которой энтальпия вычислялась одновременно по данным p, v, T и c_p-данным, охватывает интервал 300—500 *ата*, 400—650°; в интервале 300—500 *ата* и 200—400° имеются только данные по c_p, а в интервале 100—300 *ата* и 400—650°— только данные p, v, T. Таблица уд. объемов составлена только на основании данных p, v, T, но согласованность вычисленных из этих данных значений энтальпии с вычисленными по c_p-данным значениями служит гарантией того, что и в последней таблице термич. и калорич. данные увязаны. В. Урбах

332. Диссоциация ацетилида натрия. Грин (The dissociation of sodium acetylide. Greene S. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5013—5014 (англ.)

Исследована р-ция разложения ацетилида натрия в области т-р 100—183°. Давление измерялось с точностью $\pm 0,05$ *мм*, т-ра —до $\pm 0,05°$. Измерения производились под небольшим вакуумом. Показано существование гетерог. равновесия $2NaC_2H \rightleftarrows Na_2C_2 + C_2H_2$. Давление диссоциации в зависимости от т-ры выражается ур-нием $\lg P = 8,538 - 2749/T$. Вычислена теплота диссоциации, равная 12,6 *ккал*. Л. Васильев

333. Реакции в газообразной и жидкой фазе между двуокисью азота и водой. Питерс, Холман (Vapor- and liquid-phase reactions between nitrogen dioxide and water. Peters M. S., Holman J. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2536—2539 (англ.)

Р-ция между NO_2 (**I**) и H_2O(**II**) изучалась методом поглощения **I** дистилл. **II**, 20%-ным р-ром NaOH и 24%-ным р-ром NaCl. При поглощении **I** р-ром щелочи в отходящих газах присутствовала NO (**III**), что указывает на р-цию между **I** и **II** в газовой фазе, так как в противном случае HNO_2, образующаяся по р-циям $N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$ и $2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$, находилась бы целиком в р-ре и, следовательно, не являлась бы поставщиком **III**, которая образуется по р-циям $2HNO_2 \rightleftarrows NO + {}^1/_2 N_2O_4 + H_2O$ и $2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$. Из кинетич. данных следует также, что скорость удаления **I** и **III** из разб. газообразной смеси (разбавитель воздух или азот) не является прямо пропорциональной парц. давлению **II** при постоянных т-ре, скорости потока газа и его составу, что является следствием жидкофазной р-ции на границе между двумя фазами.

Л. Резницкий

334. О процессах осмотической дистилляции и растворения газовой фазы в силикатных системах. Николаев В. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **34**, № 4, 389—404

Даны общая характеристика и теоретич. обоснование равновесий расплав — газовая фаза в силикатных системах с летучими компонентами в условиях неравного давления на фазы. При возрастании давления на расплав в последнем происходит уменьшение конц-ии летучих компонентов за счет дистилляции их во вмещающие породы. Уменьшение давления на расплав и возрастание давления на газовую фазу вызывает увеличение конц-ии летучих компонентов за счет растворения газовой фазы, поступающей в расплав из окружающих пород. Дана оценка петрологич. значения этих процессов, которые автор предлагает называть соответственно осмотич. дистилляцией и осмотич. растворением. Термодинамич. сторона описанных явлений передается основным ур-нием для определения «осмотической» конц-ии H_2O в расплаве для заданных условий, которое выводится на примере нормального равновесия системы альбит — вода: $N_0 = N_n p^G / p^L$ (1), где N_n — предельная конц-ия H_2O в расплаве, p^G — давление на газовую фазу, p^L — давление на расплав. Осмотич. равновесие многокомпонентных систем не отличается существенно от рассмотренного примера двойной системы и для определения «осмотич.» конц-ии N_{0i} компонента i ур-ние (1) берется в виде $N_{0i} = N_n p_i / p^L$, где p_i — парц. давление летучего компонента i в газовом расплаве. Дана новая диаграмма осмотич. равновесий в двойной системе вода — породообразующий силикат.

Ю. Счеслёнок

335. Теплоты возгонки неорганических веществ. Часть 1. Теплота возгонки цинка. Барроу, Додсуэрт, Дауни, Джефрис, Пью, Смит, Суинстед (The heats of sublimation of inorganic substances. Part 1. The heat of sublimation of zinc. Barrow R. F., Dodsworth P. G., Downie A. R., Jeffries E. A. N. S., Pugh A. C. P., Smith E. J., Swinstead J. M.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1354—1362 (англ.)

Измерено давление насыщ. пара твердого цинка (**I**) в интервале т-р 512—649° К. Прибор состоит из кварцевой нити, на которой подвешен сосуд с малыми отверстиями для истечения паров **I**. Давление пара пропорционально углу закручивания нити. Повышенная т-ра во время опыта создавалась медной печью с нихромовым нагревателем и поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0{,}5°$. Из эксперим. данных вычислено значение скрытой теплоты возгонки **I** $\Delta H_{298} = 31{,}17 \pm 0{,}11$ *ккал/г-атом*. Давление пара твердого Zn подчиняется ур-нию: $\lg p(\text{мм}) = 9{,}8253 - 0{,}1923 \lg T - 0{,}2623 \cdot 10^{-3}\, T - 6862{,}5\, T^{-1}$; жидкого Zn: $\lg p(\text{мм}) = 12{,}4480 - 1{,}2742 \lg T - 6676{,}4 \cdot T^{-1}$.

В. Фирсов

336. Об изобаре равновесия жидкость — пар для двухкомпонентных систем. Шапиро (O izobarze równowagi ciecz — para dla układów dwuskładnikowych. Szapiro Salomon), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej., 1954, № 2, 5—18 (польск.; рез. англ.)

Выведена ф-ла универсального ур-ния изобары равновесия пар — жидкость для двухкомпонентных систем: $1 - y / y^{\varkappa} = \lambda p^{\varkappa - 1} (1 - x / x^{\varkappa}) \gamma_2 / \gamma_1^{\varkappa}$, где x и y — молярные доли 1-го компонента соответственно в жидкости и паре; γ_1 и γ_2 — коэфф. активности соответственно 1-го и 2-го компонентов; p — давление; λ и $\varkappa$ — константы ур-ния Киреева. Для γ_1 и γ_2 использовались значения, найденные из ур-ний Ван-Лаара и Маргулеса. Предложены два метода графически-аналитического решения ур-ния относительно y. Рассчитанные с помощью данного ур-ния кривые для систем бензол — толуол, ацетон — метиловый спирт, *н*-пропиловый спирт — вода, этиловый спирт — бензол, ацетон — хлороформ и вода — *н*-бутиловый спирт находятся в согласии с эксперим. данными.

Н. Афонский

337. Изобара равновесия жидкость — пар для двухкомпонентных систем. II. Аналитический метод решения для вычисления состава пара в уравнении изобары равновесия. Шапиро (Równowaga izobaryczna pomiędzy cieczą a parą w układach dwuskładnikowych. II. Analityczna metoda rozwiązania równania izobary równowagi względem składu pary. Szapiro Salomon), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1955, № 6, 29—32 (польск.; рез. русс., англ.)

Выведена ф-ла, позволяющая вычислять состав пара для равновесной двухкомпонентной системы жидкость—пар при постоянном давлении. Рассчитана изобара равновесия жидкость — пар для системы этилацетат—вода. Кривая, полученная графич. методом, совпадает с расчетом.

С. Рубинчик

338. Влияние температуры на состав азеотропных смесей. Кобаяси, Йоридзанэ (共沸組成に對する温度の影響. Kobayashi Riki, 頼實正弘), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 12, 627—631 (япон.; рез. англ.)

Исходя из экспериментально обнаруженной закономерности, что логарифм азеотропного давления для бинарных смесей изменяется прямолинейно относительно $1 / t + 230$, предложено ур-ние, которое связывает азеотропное давление и т-ру с теплотой испарения одного из компонентов и его коэфф. активности в жидкой фазе: $d \ln P / d(1/T) = -\Delta H_A / R + d \ln \gamma_A / d(1/T)$, а также и коэфф. активности в жидкой фазе и составы бинарных азеотропных смесей с их азеотропной т-рой. Из термодинамич. выводов следует, что коэфф. активности азеотропных смесей в жидкой фазе являются прямолинейной функцией $1 / T$. Описан метод расчета составов азеотропных смесей при различных т-рах, исходя лишь из двух эксперим. азеотропных составов. Представлены цифровые данные и графики, иллюстрирующие применение термодинамич. анализа.

Ю. Третьяков

339. Метод определения состава четырехкомпонентных азеотропов и положения гетероазеотропных линий. Земборак К., Гальская А., Бюл. Польской АН, Отд. 3, 1955, **3**, № 7, 379—383

На примере системы бензол (**I**) — циклогексан (**II**) — этанол (**III**) — вода (**IV**) разработан метод исследования состава четырехкомпонентных азеотропов, основанный на эбуллиометрич. определении положения гетероазеотропной линии, если известно отношение конц-ий двух компонентов, наиболее близких по физ.-хим. свойствам. В случае системы **I—II—III—IV** такими компонентами были **I** и **II**. Найден следующий состав азеотропов **II—III—IV** (в вес.%): 75,5 **II**, 19,7 **III**, 4,8 **IV** и **I—II—III—IV**: 54,3 **II**, 20,4 **I**, 19,2 **III**, 6,1 **IV**. Т-ры кипений равны соответственно 62,6±0,05° и 62,14±0,05°.
Г. Бабкин

340. Термодинамические свойства системы метан — окись углерода при 90,67°К. Мато, Стейвли, Янг, Парсонидж (Thermodynamic properties of the system methane-carbon monoxide at 90.67°K. Mathot V., Staveley L. A. K., Young J. A., Parsonage N. G., J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1551 (англ.)

Изучены термодинамич. свойства конденсированной системы CH_4(**I**) — CO(**II**); измерение общего давления пара, давления конденсации, изменения объема при смешении и вириальных коэфф. газов произведено при 90,67°K (тройная точка **I**), в которой давление пара равно 87,85 *мм* рт. ст. для **I** и 1895,9 *мм* для **II**. Показано, что величины изменения свободной энергии и объема при смешении **I** и **II** не только качественно, но и количественно согласуются с выводами теории (Prigogine I., Mathot. V., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 49).
Ю. Третьяков

341. Соотношение между числом атомов в объеме, соответствующем одному грамму, коэффициентом линейного расширения и теплотой плавления металлов. Доброцветов (О вези између броја честица у специфичној запремини, коефицијента линеарног ширења и топлоте топљења метала. Доброцветов Ексакустодијан Н.), Гласник хем. друштва, 1955, **20**, № 3, 181—185 (серб.; рез. англ.)

Соотношение между числом атомов (n) в объеме (d^{-1}), соответствующем одному грамму, термич. коэффициентом линейного расширения (α) и теплотой плавления (Q) металла имеет вид: $\alpha Q = Kn$, где $n = [10^{24}V_k / (^4/_3)\cdot\pi R^3] / d$ (V_k — доля объема, заполненного сферич. атомами при координационном числе k; R — половина межатомного расстояния в А).
Н. Афонский

342. К определению плотности расплавов и о классификации твердых веществ на вещества со слабой и сильной упаковкой при высоких температурах. Кнапвост, Рестле (Zur Bestimmung der Dichte von Schmelzen und zur Klassifizierung der Festkörper in raumschwache und raumstarke bei hohen Temperaturen. Knappwost A., Restle H.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 2, 112—118 (нем.)

Дано подробное описание нового способа определения плотности металлич. расплавов с применением керамич. дилатометра, позволяющего определять коэфф. термич. расширения по высоте жидкости в суженной части дилатометра. Рассмотрены случаи затвердевания расплавов с увеличением и уменьшением объема.
А. Золотаревский

343. Электрохимическое определение точки перехода между кубической и моноклинной модификациями трехокиси мышьяка. Киршнинг, Плит (Elektrochemische Bestimmung des Umwandlungspunktes der kubischen und monoklinen Arsenikmodifikationen. Kirschning Hans-Joachim, Plieth Karl), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5-6, 346—352 (нем.)

Измерены при 25—45° величины э.д.с. цепи, состоящей из электродов As — As_2O_3 (водородный электрод в качестве стандартного электрода) и р-рителя — насыщенного As_2O_3 р-ра $HClO_4$. Для р-ции $As_2O_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2As + 3H_2O$ вычислены ΔG_{298} *кал / моль*, ΔS_{298} энтр. ед. и ΔH_{298} *кал / моль*. Для арсенолита (куб. модификация) соответственно: —32300±31; —58,34; —49685; для клаудетита: —32120±77; —61,45; —50342; для превращения арсенолит $\rightleftarrows$ клаудетит: —180; 3,11; 747. Точка превращения (выч.) 240±30° К при давл. 1 *атм*.
Б. Анваер

344. Влияние адсорбции посторонних веществ на рост кристаллов. I. Близнаков, Киркова (Влияние на адсорбцията на чужди вещества върху растежа на кристалите I. Близнаков Г., Киркова Е.), Изв. Българ. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1954 (1955), **4**, 153—166 (болг.; рез. русс., нем.)

С помощью спец. аппаратуры, основанной на принципе циркулирующего р-ра, исследовано: 1) колич. влияние примеси Na_2SO_4 на скорость роста граней (100) и (111) $NaClO_3$ и 2) влияние добавления метиленовой сини на скорость роста граней (111) и (100) $Pb(NO_3)_2$. Результаты 1-й серии опытов по скорости роста удовлетворяют ф-ле $V = V_0 - (V_0 - V_\infty)\cdot C_a / (C_a - B)$, где V_0 — скорость роста грани в чистом р-ре, V_∞ — скорость роста грани при максим. адсорбции на грани, C_a — конц-ия примеси в р-ре, B — константа. Во 2-й серии опытов при малых конц-иях имеет место рост скорости с переходом через максимум и последующим асимптотич. приближением ее к нулю.
В. Глазков

345. Образование кристаллов льда в камерах расширения и смешения. Мейсон (The appearance of ice crystals in expansion- and mixing-gloud chambers. Mason B. J.), Bull. Observ. Puy-de-Dome, 1955, № 3, 65—75 (англ.; рез. франц.)

На основе теории самопроизвольного образования зародышей в переохлажд. воде и опытов Моссопа (РЖХим, 1956, 28460) рассчитаны конц-ии кристаллов льда, которые должны образоваться в полученных в камере переохлажд. облаках при различных т-рах. Показано, что при т-рах ниже —32° образование основной массы кристаллов происходит на самопроизвольно возникших из молекул воды зародышах, но при более высоких т-рах зародышами являются посторонние твердые, не растворимые в воде частицы (напр., силикаты). Приведенные в литературе различные «крит.» т-ры образования кристаллов льда (напр. —32° и —41°) обусловлены не только различными типами зародышей, но в известной мере являются также функцией размера камеры и условий опыта. В атмосфере миним. конц-ия кристаллов льда, вызывающая осаждение, равна ~1 на 1 *л*. В облаке, содержащем 0,5 *г/м*³ переохлажд. воды (10^3 капель на 1 *см*³ с диам. 10 μ), такую конц-ию можно получить на самопроизвольно возникших зародышах при т-ре —33° и выдержке 10^3 сек.
И. Гуревич

346. Индуцированное испарение на поверхности ртути. Трик, Райдил (On induced evaporation at a mercury surface. Trick G. S., Rideal Eric), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 3, 261—268 (англ.)

Изучено испарение в вакууме шариков (III) бензофенона (I), подвешенных на микровесах. В 1-й серии опытов III испарялся свободно, во 2-й серии он периодически приводился в соприкосновение (каждый раз на 5 мин.) с чистой поверхностью ртути. По данным опытов 1-й серии, поверхность III убывает по линейному закону Лэнгмюра. Коэфф. аккомодации $\alpha = 0{,}321$ при 25° медленно возрастает с понижением т-ры. В опытах 2-й серии скорость испарения больше, чем в 1-й. Вариация размеров III, диаметра зеркала Hg и изучение испарения в азоте привели к выводу о следующем механизме процесса. При контакте с поверхностью Hg I распространяется от III по поверхности в виде пленки

двумерного газа. Эта пленка испаряется и пополняется I из III. Отсутствие влияния величины зеркала Hg на скорость испарения показывает, что наиболее медленной составляющей процесса является переход I с III, а не удаление пленки с поверхности Hg. Вычислены значения энергии активации и найдено, что на долю медленной компоненты приходится $\sim$17 200 *кал*. Так как энергия активации испарения I в вакууме равна 20 500 *кал*, то влияние поверхности Hg связано с уменьшением на 3 300 *кал/моль* энергии, необходимой на удаление I из III. Л. Радушкевич

347. Фотографическое изучение кипения. Уэстуотер, Сантанджело (Photographic study of boiling. Westwater J. W., Santangelo J. G.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1605—1610 (англ.)

Процесс кипения метилового спирта изучался посредством фотографирования с выдержкой 10^{-6} сек. и киносъемки (4000 кадров в сек.). Нагревание спирта производилось в стеклянном сосуде посредством медной трубки, через которую пропускался водяной пар (давл. 6 *атм*). Особое внимание уделялось очистке поверхности трубки. Приведены кривые зависимости коэфф. теплопередачи от разности т-р между водяным паром и спиртом (ΔT от 22 до 155°). Приведены 6 фотографий приблизительно в 9-кратном увеличении, относящихся к различным формам процесса кипения: 1) ядерной, 2) критической, 3) переходной и 4) пленочной. При небольших разностях т-р ($\sim$40°) происходит ядерное кипение, т. е. образование пузырьков из точечных источников. После того, как один пузырек лопается, другой начинает расти на том же месте. Частота выделения пузырьков 15—20 в сек. Диаметр пузырьков 2,5—5 *мм*. Активные центры распределены по поверхности неравномерно, расстояние между ними колеблется от 1,5 до 11 *мм*. Они возникают, когда имеются мельчайшие выступы на поверхности, следы загрязнений, углубления, содержащие адсорбированный инертный газ. Последнее объяснение наиболее вероятно. С ростом ΔT растет число активных центров и пузырьки начинают соприкасаться между собой. Когда ΔT достигает критич. значения, зависящего от характера жидкости и твердой поверхности и от давления, то все пузырьки соприкасаются между собой; при этом достигается максимум теплопередачи. Выше критич. значения ΔT ($\sim$55°) трубка полностью покрывается слоем пара; активных центров нет; пар образуется взрывами (переходное кипение); частота взрывов достигает 84 в сек. Продолжительность взрыва $\sim$0,003 сек. Окружающая жидкость отбрасывается на $\sim$4 *мм*. Уменьшение теплопередачи при этом объясняется изолирующим действием слоя пара. При дальнейшем росте ΔT (>80°) пленка пара становится толще и устойчивее, пар уже не генерируется на поверхности и свойства поверхности играют малую роль. Б. Анваер

348. Теория одномерных жидких двойных смесей. Кикути (Theory of one-dimensional fluid binary mixtures. Kikuchi Ryoichi), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2327—2332 (англ.)

Получено строгое решение задачи об одномерной жидкой двойной смеси с произвольными межчастичными потенциалами в предположении, что каждая частица взаимодействует только с ближайшими соседями и что система подчиняется классич. статистич. механике. Это решение позволяет дать интерпретацию параметров, используемых в решеточной модели двойных смесей. В. Урбах

349. Об определении молекулярного веса ассоциированных веществ в растворе. Черкашин Е. Е., Приб О. А., Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 91—97

Для изучения молекулярного состава ассоциированных в-в при помощи криоскопии использовано ур-ние зависимости молярной депрессии от конц-ии $\theta = \Delta t/m = f(m)$. Авторы утверждают, что экстраполирование $\theta = f(m)$ до $m \to 0$ для определения молекулярного состава ассоциатов имеет смысл только в случаях определенной хим. р-ции ассоциации с достаточно большой ее константой ($K_n > 10^5$). В остальных случаях сдвиг равновесий значительно изменяет молекулярный состав с конц-ией и не дает возможности элиминировать взаимодействие полей экстраполяцией до бесконечного разведения. Эксперим. данные исследованных систем показывают, что р-ры в бензоле CCl_4 и *о*-нитрофенола представляют собой системы, близкие к идеальным, *о*- и *n*-крезол в этих р-рах — не ассоциированы, спирты и HCOOH дают неопределенные ассоциаты, а CH_3COOH и C_2H_5COOH димеризованы. Ю. Счеслёнок

350. Расчет активности в расплавах хлорида магния с хлоридами щелочных металлов на основе структурных моделей. Флад, Урнес (Die Berechnung der Aktivitäten in Magnesiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelzen aus Strukturmodellen. Flood H., Urnes S.), Z. Elektrochem., 1955, **50**, № 9, 834—839 (нем.)

Сделана попытка рассчитать посредством простой структурной модели расплава изменения активности солевых компонентов с изменением состава расплава. Установлено, что кривые ликвидус бинарных систем $MgCl_2 - MCl$, где M — Na, K или Rb, могут быть объяснены, если допустить возможность образования комплексов ионом Mg^{2+} в расплаве по одной из двух схем: а) $2M^+ + 2Cl^- + MgCl_2 = 2M^+ + MgCl_4^{2-}$ (на стороне хлорида щел. металла) и б) $Mg^{2+} + 2Cl^- + 2MCl = 2M^+ + MgCl_4^{2-}$ (на стороне $MgCl_2$). Следует учитывать при этом значительную термич. диссоциацию $MgCl_4^{2-}$ в расплавах NaCl при добавках $MgCl_2 > 20$ мол.%. Показано, что форма кривой ликвидус расплава в равновесии с соединением $KMgCl_3$ хорошо согласуется с теоретич. расчетом, основанным на предположении полного распада комплекса при плавлении по ур-нию $2KMgCl_3 = 2K^+ + Mg^{2+} + MgCl_4^{2-} + 2Cl^-$. Ю. Третьяков

351. Термографический анализ солей. Берг Л. Г., Лепешков И. Н., Рассонская И. С., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 171—181.

Изложены основные этапы развития термографии солей за последние годы. Приведена таблица т-р термич. эффектов, регистрируемых на кривых нагревания некоторых двойных солей и кристаллогидратов. Ю. Заверняев

352. Производные дифференциально-термических кривых. Фредериксон (Derived differential thermal curves. Frederickson A. F.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11-12, 1023—1025 (англ.)

Применяемое измерение площадей для колич. определений по кривым дифференциального термич. анализа требует точного установления момента окончания процесса превращения и положения нулевой линии, от которой измеряется величина пика. Эти данные можно получить, построив для полученной кривой дифференциального термич. анализа производную кривую. Метод построения такой кривой заключается в наблюдении изменения т-ры ($T - T'$) в процессе равномерного повышения т-ры. В выражении $\Delta(T - T')/\Delta T$ $\Delta T = 10°$ при скорости нагрева 10° в мин. Найденные значения $\Delta(T - T')$ наносятся на график при соответствующих т-ратурах. И. Рассонская

353. Проблемы техники дифференциально-термического анализа. Галлителли, Кола, Альет-

ти (Su alcuni problemi legati alla tecnica dell analisi termica differenziale. Gallitelli P., Cola M., Alietti A.), Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci., fis., mat. e natur. Ser. 2, 1954, **4**, № 3, 49—60 (итал.)

Сделаны попытки точно определить положение эндо- и экзотермич. пиков на термограммах и установить пропорциональность между массой образца и максим. разностью т-р, между инертным эталонным в-вом и образцом. Исследованы каолинит (I), боксит (II) и бентонит (III). В случае I и 2-го пика II т-ра, соответствующая пикам, являлась линейной функцией массы образца. У **III** и для 1-го пика II наблюдалось небольшое возрастание т-ры с ростом массы.

Chem. Abstr., 1954, **48**, № 22, 13396. F. Kertesz

354. **Термографический метод определения давления паров индивидуальных жидкостей, двойных смесей и водных растворов солей. Берг Л. Г., Сидорова Е. Е.,** Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 101—107

Краткий обзор существующих способов определения давления насыщ. пара (P). Предложен термографич. метод определения P жидкостей, являющийся вариантом изобарич. метода определения P. Метод сводится к записи на пирометре т-р кипения исследуемых образцов. Приведена схема установки для определения P индивидуальных жидкостей, двойных смесей и водн. р-ров солей. Перегрев устранялся введением в рабочий сосуд 1—2 *мл* гранулированного Ag. Результаты испытаний, проведенных на ряде в-в, показали хорошее совпадение с литературными данными. Сняты термограммы некоторых двойных смесей при полном их выкипании; термограммы выкипания, полученные при различных давлениях, могут быть полезны при выборе условий, обеспечивающих оптимальную разгонку смеси. Описанный метод неприменим для определения низких давлений ($\leqslant$10 *мм* рт. ст.) из-за возрастающей у жидкостей тенденции к перегреву. Ю. Заверняев

355. **Исследования «гургофиана» из Нижней Австрии методом дифференциального термического анализа. Виден** (Differential-thermoanalytische Untersuchungen von «Gurhofian» aus Niederösterreich. Wieden Paul), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1954, **5**, № 1-2, 99—101 (нем.)

«Гургофианом» разные исследователи называют различные магниево-кальциевые карбонаты в очень мелкокристаллич. состоянии. Автор провел дифференциальный термич. анализ некоторых образцов гургофиана из различных месторождений и установил, что они представляют собой чистый доломит или доломит с примесью кальцита или кальцит с антигоритом. И. Рассонская

356. **Дифференциальный термический анализ порошков катализаторов. Часть V. Гель окиси железа. Рамачандран, Бхаттачария** (Differential thermal analysis of catalyst powders: Part V—Ferric oxide gel. Ramachandran V. S., Bhattacharyya S. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 12, 882—884 (англ.)

С помощью дифференциального термич. анализа изучались структурные изменения геля гидратированной окиси железа в процессе старения. Гель получался из р-ра $Fe(NO_3)_3$ (0,5 *M* Fe_2O_3) путем осаждения 0,5 *M* р-ром NH_4OH или NaOH, промывался водой и высушивался на воздухе. Дифференциальные кривые снимались при скорости нагрева 10 ± 1 град/мин для свежеприготовленного геля и для состаренного под водой в течение 7, 17 и 90 дней. Свежий гель, кроме эндотермич. эффекта при 180°, отвечающего дегидратации, имеет экзотермич. эффект при 380°, соответствующий переходу аморфного геля в гематит (α-Fe_2O_3). В процессе старения образуется гетит (α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$), так как состаренный гель экзотермич. эффекта не дает и, кроме эндотермики при 180°, имеет еще эффект при 260°, отвечающий дегидратации гетита. Каталитич. свойствами обладает гель окиси железа, дегидратированный только ниже 350°, т. е. до превращения аморфной окиси железа в гематит. Часть IV см. РЖХим, 1954, 26789. И. Рассонская

357. **О применимости закона Хлопина к распределению в системах с близким соотношением количеств компонентов. Чуйко В. Т.,** (Про застосовність закону В. Г. Хлопіна до розподілу в системах з близькими співвідношеннями кількостей компонентів. Чуйко В. Т.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-ту, 1954, № 6, 55—58 (укр.)

Показано, что ур-ние Кольтгофа (Jutzy H. C., Kolthoff I. M., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 916), которому подчиняется распределение двух электролитов между р-ром и осадком при одинаковых кол-вах компонентов идентично с ур-нием, выведенным ранее (Ратнер А. П., Тр. Гос. радиевого ин-та, 1937, т. 3), которое теоретически обосновывает закон распределения Хлопина. По мнению автора, можно считать доказанным, что закон Хлопина применим в широких пределах соотношения кол-в компонентов. Ур-ние Ратнера более точно описывает распределение двух электролитов, чем ур-ние Кольтгофа. А. Нейдинг

358. **О возможности применения термического коэффициента молекулярной рефракции для физико-химического анализа. Предварительное сообщение. Фронтасьев В. П.,** Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 585—587

Изучено поведение термич. коэфф. молекулярной рефракции α_R для трех двойных жидких систем. Для вычисления α_R были определены плотности и показатели преломления испытуемой жидкости при двух т-рах: 20 и 25°. Плотности измерялись пикнометром — дилатометром с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$. Показатель преломления n_D определялся с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$. Термостатирование кюветы при обоих измерениях обеспечивало постоянство т-ры до 0,01°. Для системы анилин — уксусная к-та получен минимум α_R в области 33,3 мол. % уксусной к-ты, что соответствует составу $2C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$, и второй минимум, близкий к ординате соединения $2CH_3COOH \cdot C_6H_5NH_2$. Кривая α_R системы диоксан — вода обнаруживает минимумы, близкие 20, 33, 50 мол. % диоксана, что соответствует соединениям $C_4H_8O_2 \cdot 4H_2O$, $C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$, $C_4H_8O_2 \cdot H_2O$. В системе бензол — толуол отмечаются минимумы в области 25 и 75 мол. % бензола. Результаты показывают, что α_R чувствителен к изменениям, происходящим в структуре жидкостей. Л. Васильев

359. **Оптический метод определения теплопроводности жидкостей и его применение в области физико-химического анализа. Сообщение 1. Фронтасьев В. П.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 579

Краткое сообщение об усовершенствовании метода. Л. Васильев

360. **Различие растворимости атомного или молекулярного водорода в ниобии. Вуканович, Милутинович, Малчич** (Sur la différence des solubilités dans le niobium, de l'hydrogène á l'état atomique ou moléculaire. Vukanovič Vladimir M., Milutinovič Vukica M., Malcič Stjepan S.), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1298—1299 (франц.)

Проведено эксперим. доказательство зависимости растворимости газа от его состояния: атомарного или молекулярного. Это явление изучено для случая растворимости H в Nb. Растворение H в Nb сопровождается расширением решетки, а в случае высоких конц-ий

изменением решетки. Исследование проводилось при условиях, когда растворимость была достаточно мала, чтобы не изменять решетки, и ее расширение могло служить средством для измерения конц-ии атомов H, растворенных в металле. Степень диссоциации 15—20% от всего числа молекул. В каждом опыте бралось $\sim$10 *мг* Nb с размером зерен 0,02 *мм*. Давление газа поддерживалось при 0,066 *мм* рт. ст. и контакт длился 2 часа. Периоды решеток измерялись порошковым методом в излучении Cu-K_{α}. Для чистого Nb a=3,296A. Для случая растворения молекулярного H_2 среднее значение периода из ряда опытов a=3,300$_6\pm$0,001 A, для атомного a=3,306$_4\pm$0,002 A. Эти результаты показывают значительно большую растворимость атомного H в сравнении с молекулярным. Г. Гольдер

361. Исследование системы кальций — водород. II. Скорость абсорбции тяжелого водорода металлическим кальцием. Кавана. III. Теоретическое рассмотрение механизма роста зародышей, состоящих из гидрида или дейтерида кальция. Хигути, Кавана (Studies on calcium-hydrogen system. II. The rate of absorption of heavy hydrogen by metallic calcium. Kawana Yoshio. III. A theoretical consideration of mechanism for the growth of nucleus consisting of calcium hydride or deuteride. Higuti Izumi, Kawana Yoshio. 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tôhoku Univ., 1953, **37**, 175—178; 179—184 (англ.)

II. Методом, аналогичным описанному ранее (Часть I см. РЖХим, 1956, 53889), при 304—340° и давл. 360—668 *мм* рт. ст. исследована растворимость тяжелого водорода в Ca. В начальной стадии абсорбция идет с малой скоростью с образованием α-фазы (твердый р-р D в Ca); при этом абсорбция не связана с образованием ядер и составляет менее 1% от растворимости при насыщении. На второй стадии происходит образование и рост зародышей β-фазы (CaD_2). Скорость роста пропорциональна давлению D_2. При постоянном давлении скорость роста экспоненциально зависит от т-ры (энергия активации 13,9 *ккал/моль* почти равна энергии активации в случае растворения H_2, 13,8 *ккал/моль*). При равных давлениях и т-рах скорость роста зародышей β-фазы для H_2 на 18% выше, чем для D_2.

III. Используя теорию абс. скоростей р-ций Эйринга (Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J., J. Chem. Phys., 1940, **8**, 659, 667) и собственные результаты по скорости растворения водорода и дейтерия в металлич. кальции, авторы рассматривают механизм роста зародышей CaH_2 или CaD_2 в металлич. Ca. Предположено, что образование CaH_2 или CaD_2 происходит на границе Ca и CaH_2 (соответственно, CaD_2) около некоторого центра р-ции S (CaH_2 или иона Ca^{2+}) путем возникновения активированных комплексов по двум возможным путям:

(A) $S_2 + H_2 + Ca \rightleftarrows [S - H - H - S]^{\neq} + Ca \rightarrow S_2 + CaH_2$,

(B) $S + H_2 + Ca \rightleftarrows [H - S - H]^{\neq} + Ca \rightarrow S + CaH_2$.

Абс. скорость р-ции K_a выражается следующим образом:

$$(A)\quad K_a = (kT / h)(nC_s / 2)\, C_g (f_{\neq} / f_g f_s) \exp^{-\varepsilon_0/kT},$$

$$(B)\quad K_a = (kT / h)\, C_s C_g (f_{\neq} / f_g f_s) \exp^{-\varepsilon_0/kT},$$

где C_s — конц-ия центров р-ции на поверхности (для Ca $0{,}75 \cdot 10^{15}$ *см*$^{-2}$), C_g — конц-ия молекул водорода ($C_g = p / kT$), n — число ближайших соседей вокруг центра р-ции (для Ca $n = 6$), ε_0 — энергия активации при 0° K (13,8 *ккал/моль* для H_2 и 13,9 *ккал/моль* для D_2), f_g, f_s и $f_{\neq}$ — статистич. интегралы, соответственно, водорода, реакционных центров и активированных комплексов. K_a, рассчитанные по ф-ле (A) в предположении, что $f_{\neq} / f_s = 1$, оказываются меньше наблюдаемых; $\Delta = K_{a(\text{набл.})} / K_{a(\text{расч.})}$ меняется от 25 до 35 для H_2 и от 166 до 194 для D_2. Δ пропорциональна $T^{5/2}$. Применяя к активированному комплексу концепцию Хилла (Hill T. H., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 181), показавшего, что в наиболее устойчивом положении ось двухатомной адсорбированной молекулы параллельна поверхности сорбента, и считая осью р-ции связь H—H, а колебания — классическими, авторы получают $\Delta) = f_{\neq} / f_s = (2\sqrt{2}\, \pi^{3/2} k^{5/2} I^{1/2} / h^3 \sigma \nu_x^2)\, T^{5/2}$, где I и σ — момент инерции и число симметрии молекулы водорода. Тогда K_a (набл.) $\approx 0{,}77\, K_a$ (расч.) для H_2 и K_a (набл.) $\approx 0{,}87\, K_a$ (расч.) для D_2. Д. Белащенко

362. О соответствии физико-химических свойств карбидов. Гаев И. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 193—211

Рассмотрены процессы растворения карбидов и перераспределения элементов между фазами при нагреве стали и процессы выделения карбидов из р-ра при отжиге и отпуске стали с точки зрения соответствия их с некоторыми физ.-хим. свойствами самих карбидов и карбидообразующих элементов. Показано, что для образования двойных карбидов в стали необходимо, чтобы изменение свободной энергии *(ккал/г-атом)* при 1000°K для соответствующего монокарбида было меньше 10. Этому условию отвечают Cr, Mo, W, Mn. При $\Delta F^{\circ}_{1000^{\circ}K} > 10$ монокарбиды устойчивы и двойные карбиды не образуются. Обнаружена корреляция между т-рой плавления (диссоциации) карбидов, т-рой начала растворения их в стали и изменением свободной энергии образования $\Delta F^{\circ}_{1000^{\circ}K}$; переход элементов при нагреве из карбидной фазы переменного состава в твердый р-р происходит фракционно в соответствии с ослаблением прочности хим. связи этих элементов с углеродом в монокарбидах. Установлено, что т-ра, необходимая для выделения элементов из твердого р-ра при отпуске, определяется не стойкостью карбидов, а соотношением диаметров атомов элементов. Линейная скорость роста карбидов соразмерна со скоростью диффузии атомов железа, освобождающих место для образования соответствующих карбидов. Д. Белащенко

363. Исследование системы Ni — S от 30,0 до 50,0 ат.% S. Соколова М. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 286—289

Изучена система Ni — S в интервале конц-ий 30—50 ат. % S методами: термич., микроструктуры, рентгенографич., давления истечения, электропроводности и уд. веса. Представлена диаграмма состояния системы, построенная с учетом всех полученных результатов. Подтверждено существование соединения NiS в двух модификациях с превращением $\beta \rightarrow \alpha$ при 350°. Установлено наличие β-фазы (область гомогенности 36,2—43,6 ат.% S при 635°), образующейся при 805° по перетектич. р-ции NiS + расплав $\rightleftarrows$ β-фаза. Последнюю можно рассматривать как твердый р-р на основе Ni_4S_3. В результате распада β-твердого р-ра при 550° образуется фаза Ni_3S_2. При 575° возникает фаза Ni_6S_5: β-фаза + NiS $\rightleftarrows$ Ni_6S_5. Эвтектоидные распады: β-фаза $\rightleftarrows$ Ni + Ni_3S_2 и β-фаза $\rightleftarrows$ Ni_3S_2 + Ni_6S_5 идут соответственно при 525 и 518°. Фаза Ni_9S_8 получается при 400° по схеме: Ni_6S_5 + NiS $\rightleftarrows$ Ni_9S_8. Отмечается, что богатые Ni сплавы имеют металлич. проводимость, а сплавы, богатые S, по величине электропроводности приближаются к полупроводникам. Ю. Заверняев

364. Жидкая металлическая система литий—натрий. Самон, Аман (The lithium—sodium liquid metal system. Salmon O. N., Ahmann D. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 13—14 (англ.)

Изучена взаимная растворимость в жидкой системе Li—Na; прослежены кривая равновесия двух жидких фаз до 237° (78 вес.% Li в верхнем слое и 8,8 вес.% Li в нижнем слое). Определены точка плавления Li (179,4°) и т-ра эвтектики (93,4°). Графич. экстраполяция кривой равновесия дает для крит. т-ры и крит. состава расслаивания ~350—450° и 28 ат.% Na; полуэмпирич. расчет дает 380° и 35 ат.% Na, что и принято как наиболее вероятное. Расчет теплот плавления Li и Na по полученным эксперим. данным дает завышенные в 2—3 раза значения; это расхождение может быть связано с наличием ограниченных областей твердых р-ров по обе стороны от фазовой диаграммы. В. Урбах

365. Исследование диаграммы состояния тройной системы $Ni—Ni_3Nb—Ni_3Ta$. Корнилов И. И., Пылаева Е. Н., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 308—316

Изучена диаграмма состояния тройной системы Ni (I)—Ni_3Nb (II)—Ni_3Ta (III). Построена диаграмма состояния двойной системы из металлич. соединений II—III и доказано, что она представляет непрерывный ряд твердых р-ров. Диаграмма состояния I—II—III исследована по 3 лучевым разрезам—от никелевого угла до пересечения с квазибинарным разрезом II—III. На основе данных термич. анализа, изучения микроструктуры, твердости и электросопротивления сплавов установлено, что диаграмма состояния I—II—III характеризуется ограниченной растворимостью в твердом состоянии с непрерывным переходом двойной эвтектики I—II в двойную эвтектику системы I—III. Показано, что совместная растворимость Nb и Ta в Ni непрерывно уменьшается от т-р кристаллизации тройных сплавов до комнатной т-ры. Ю. Третьяков

366. К вопросу о существовании границ химической стойкости в сплавах системы магний—кадмий. Деркач, Колисниченко, Кульбик (До питання про існування границь хімічної стійкості в сплавах системи магній — кадмій. Деркач Ф. А., Колісниченко Ю. М., Кульбик О. Г.), Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 72—78 (укр.; рез. русс.)

Исследована зависимость хим. активности сплавов Mg-Cd от их состава в области конц-ий от чистого Mg до 60 ат.% Cd в р-рах 0,1 н. H_2SO_4 и уксуснокислой буферной смеси состава 0,25 н. CH_3COOH+0,25 н. CH_3COONa. Определялся объем выделяющегося H_2 в р-ре H_2SO_4 при 10°, в буферной смеси — при 25°. Показано, что хим. активность сплавов постепенно увеличивается от чистого Mg до области конц-ий 5—10 ат.% Cd, после чего довольно резко уменьшается и в области составов, богатых Cd, становится совершенно незначительной. Чистый Cd в изученных условиях не растворяется. Вопреки результатам прежних исследований (Скорчеллетти В. В., Шултин А. И. Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1934), ни одна из теоретически возможных границ хим. стойкости ничем себя не проявляет. Ю. Заверняев

367. О влиянии малых добавок серебра или цинка на растворимость меди в алюминии. Магат Л. М., Носкова Н. И., Физ. металлов и металловедение, 1955, **1**, № 2, 307—310

Рентгенографически изучено влияние малых добавок (0,2 и 2,5 %) Ag или Zn на растворимость Cu в Al. Исследовались сплавы Al с содержанием Cu 1—9%. Образцы готовились из материалов высокой степени чистоты и рентгенографировались после предварительной закалки с т-р 380—550° в воду. Приведены кривые зависимости параметра решетки (ПР) твердого р-ра Cu в Al от содержания Cu в присутствии добавок Ag или Zn и без них, значения ПР при насыщении для различных т-р и построенные по этим данным кривые растворимости Cu в Al в зависимости от т-ры. Примеси в 0,2% Ag или Zn не изменяют в пределах точности измерений хода кривой растворимости. Добавки 2,5% Ag и, особенно, Zn заметно увеличивают растворимость Cu в Al. Ускоряющее влияние примесей Ag и Zn на старение сплавов объяснено авторами в свете соображений, развитых в работах В. И. Архарова и др. (РЖХим, 1954, 13556), горофильностью (положительная поверхностная активность) этих элементов относительно Al. Ю. Заверняев

368. Ликвация в системе $ZrO_2—SiO_2$. Топоров Н. А., Галахов Ф. Я., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 2, 158—161

Изучена система $ZrO_2—SiO_2$ в интервале т-р 1800—2500°. Опыты проводились в атмосфере аргона в микропечи, сходной с описанной ранее (Галахов Ф. Я., Завод. лаборатория, 1951, № 2, 254). На кривой, проведенной по точкам плавления, максимума для соединения $ZrSiO_4$ не оказалось. Установлено, что $ZrSiO_4$ плавится с разложением на ZrO_2 и жидкость. При высоких т-рах в системе наблюдается ликвация. Область ликвации располагается на участке 41—62 вес.% SiO_2, начинается при 2250° и имеет крит. точку при 53% SiO_2 и 2430°. Построена высокотемпературная область диаграммы состояния изученной системы. Ю. Заверняев

369. Применение термографии для исследования влияния различных факторов на процессы кристаллизации окиси хрома. Роде Т. В., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 154—170.

Для распознавания аморфного и кристаллич. состояния в-ва применен метод термографии. Рассмотрено влияние различных факторов на т-ру кристаллизации (ТК) окиси хрома. Сделаны выводы: 1. Увеличение скорости нагревания повышает ТК. 2. Предварительное выдерживание при т-рах ниже ТК снижает последнюю. 3. Нагревание в вакууме и в токе водорода повышает ТК окиси хрома по сравнению с нагреванием в атмосфере воздуха. 4. Примеси ионов Na^+, CO_3^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^- повышают ТК окиси хрома и тем более, чем в большем кол-ве они в ней находятся. 5. Окись, полученная из темно-зеленой β-формы гидроокиси, кристаллизуется несколько выше, чем окись, полученная из голубой α-формы. 6. Уменьшение величины навески позволяет уловить эффекты окисления гидроокиси хрома и разложения образовавшегося кислородного соединения, перекрываемые на обычных термограммах эффектами обезвоживания и кристаллизации. Л. Васильев

370. Изучение систем сульфат натрия—сульфат кобальта и сульфат натрия — сульфат никеля. Большаков К. А., Федоров П. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 348—350

Исследованы методом термич. анализа системы Na_2SO_4 (I)—$CoSO_4$(II) и I—$NiSO_4$(III). В обеих системах наблюдается взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии, образование широкой области твердых р-ров со стороны сульфата натрия и наличие трех двойных соединений: $3Na_2SO_4 \cdot MSO_4$, $Na_2SO_4 \cdot MSO_4$ и $Na_2SO_4 \cdot 3MSO_4$(M=Ni,Co). Приведены диаграммы состояния изученных систем и характеристика обнаруженных соединений по данным кристаллооптич. исследования. В системе I—II эвтектика кристаллизуется при 565° и 49% II. В системе I—III найдены две эвтектич. точки: при 41 (671°) и 55% (700°) III. Полученные данные подтверждены изучением микроструктуры сплавов и кристаллооптич. исследованиями. Ю. Заверняев

371. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из фторидов и сульфатов свинца и калия. Гладущенко В. А., Бергман А. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 339—347

Визуально-политермическим методом исследована взаимная система K, Pb||F, SO_4 и составляющие ее двойные системы. Подтверждено существование соединения $K_2F_2 \cdot 2K_2SO_4$ в системе K_2F_2(I)—K_2SO_4 (II) с т. пл. 880° и эвтектич. точками E_1—при 783° и 27 мол.% **II** и E_2— при 864° и 73,5мол.% **II**. В системе **II** —$PbSO_4$ (**III**) соединение $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ с т. пл. 946° и эвтектич. точками E_1 805° и 45 мол.% **III** и E_2 920° и 75 мол.% **III**. В системе **I** — PbF_2 (**IV**) эвтектич. точка при т-ре 460° и 57,5 мол.% **IV** и в системе **III**—**IV** при т-ре 520° и 26,5 мол.% **III**. Эвтектич. точка стабильного диагонального разреза **II**—**IV** отвечает 480° и 22,5 мол.% **II**. Поверхность ликвидуса системы K, Pb||F, SO_4 состоит из 7 полей кристаллизации. Одно из них отвечает соединению не установленного состава. Найдены шесть нонвариантных точек: E_1 при 440° (55,0% **IV**, 2,5% **III** и 42,5% **I**); E_2 при 440° (63% **IV**, 12% **III** и 25% **II**); E_3 при 420° (62% **IV**, 26% **III** и 12% **II**); P_1 при 470° (53,5% **IV**, 7% **III** и 39,5% **I**); P_2 при 642° (25% **IV**, 35% **III** и 40% **II**), P_3 при 594° (40% **IV**, 40% **III**, 20% **II**). Авторы отмечают, что замена Cl-иона на F-ион приводит к увеличению числа соединений в системе. И. Верещетина

372. Тройная взаимная система из хлоридов и сульфатов калия и кальция. Голубева М. С., Бергман А. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 328—338

Визуально-политермическим методом плавкости изучена взаимная система K, Ca||Cl, SO_4. Установлено, что поверхность кристаллизации системы состоит из восьми полей, сходящихся в семи кратных точках, и существенно расходится с данными, полученными ранее (Jänecke E., Z. anorgan. allgem. Chem., 1936, **228**, 241). Обнаружены две переходные (при 676 и 748°) и одна проходная точки (при 653°). Из сопоставления двух диаграмм взаимной системы в водн. р-ре и в расплаве сделан вывод об ослаблении р-ции комплексообразования в водн. р-ре под влиянием агрессивного действия воды. Ю. Счеслёнок

373. Химические процессы в системах HNO_3—$H_2SO_4 \cdot$ $\cdot n\, SO_3$ с $n<1$. Усольцева В. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 302—306

С целью выяснения вопроса взаимосвязи между хим. процессами проведено исследование системы рядом методов. Приведены кривые двух систем: 17,1% олеум—HNO_3 и 28,2% олеум — HNO_3. В зависимости от уд. веса, вязкости, показателя преломления и приращения уд. веса установлены области максим. накопления молекул $NO_2HS_2O_7$, $H_2NO_3HS_2O_7$, H_3OHSO_4, NO_2HSO_4, $H_2NO_3HSO_4$ при различных соотношениях компонентов и приводится вероятная схема хим. процессов в системах HNO_3—$H_2SO_4 \cdot nSO_3$ ($n<1$). Результаты исследований не подтверждают высказанные в литературе предположения о существовании в системе HNO_3—H_2SO_4—SO_3 соединений: $9H_2SO_4 \cdot HNO_3$, $9H_2SO_4 \cdot 2NO_3$, $3H_2SO_4 \cdot 22HNO_3$, $3HNO_3 \cdot SO_3$, $11SO_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 9H_2O$, $10SO_3 \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$, $5SO_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$ и др. В. Посыпайко

374. Кривые удельного веса систем HNO_3—$H_2SO_4 \cdot$ $\cdot n\, SO_3$ с $n>1$. Усольцева В. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 306—308

Экспериментально изучена зависимость уд. веса при 20° в системах HNO_3—$H_2SO_4 \cdot nSO_3$($n>1$) от содержания HNO_3. Исследовалось три ряда р-ров с содержанием олеума 71,5; 62,0 и 50,9 вес.%. Построенным кривым состав — уд. вес свойственна характерная точка, отсутствующая в системах с $n<1$ и проявляющаяся в виде все более рельефного максимума по мере увеличения конц-ии олеума. Высказано предположение, что указанный максимум отражает процесс образования гидротетрасульфата нитрония $NO_2HS_4O_{13}$. Выделить последний в твердом состоянии автору не удалось. Ю. Заверняев

375. Фазовый состав и удельный объем в бинарной системе азотная кислота — двуокись азота. Коркоран, Ример, Сейдж (Volumetric and phase behavior of the nitric acid — nitrogen dioxide system. Corcoran W. H., Reamer H. H., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2541—2546 (англ.)

Измерялся уд. объем и исследовались фазовые равновесия в системе HNO_3—NO_2 в зависимости от давления (до 350 *атм*) и состава (вес. доля NO_2 0,1174, 0,2622, 0,4607 и 0,6045) в интервале от 71—171°. Результаты представлены в виде графиков и таблиц. Увеличение содержания NO_2 в смеси понижает равновесное давление в точке кипения. Система значительно отклоняется от законов идеальных р-ров, ниже 70° в системе в широком диапазоне составов образуются два жидких слоя. Т. Резухина

376. О растворимости вторичного и третичного фосфатов кальция в воде. Кауко, Эйюби (Über die Wasserlöslichkeit der Calcium-Di- und Triphosphate. Kauko Yrjö, Eyubi Selmin), Chemiker-Ztg., 1956, **80**, № 5, 130 (нем.)

Определена растворимость $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ при 25° в воде с добавками $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ и без добавок. Произведение растворимости и конц-ия твердого р-ра зависят от соотношения $CaHPO_4 : H_2O$. pH колеблется от 5,5 до 6,1; $[Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}]$ от $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ до $2{,}4 \cdot 10^{-7}$. Вычислено для бесконечного разбавления $[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 10^{-26}$. $Ca_3(PO_4)_2$ встряхивался с водой и добавками $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2$ в запаянных трубках в течение 6 месяцев при 25°. Найдено pH $\sim 5{,}8$; $[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \sim 10^{-31}$ и $[Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}] \sim 10^{-7}$. Следовательно, из $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_3(PO_4)_2$ получаются практически идентичные р-ры; предполагается, что имеются 2 твердые фазы: $CaHPO_4$ и $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, но не $Ca_3(PO_4)_2$. Б. Анваер

377. Двойная система вода — селеновая кислота. Вьюйар (Le système binaire eau—acide sélénique. Vuillard Guy), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1326—1329 (франц.)

Изучена кристаллизация водн. р-ров H_2SeO_4 во всем интервале конц-ий. Диаграмма равновесия указывает на наличие двух неизвестных ранее гидратов $H_2SeO_4 \cdot 6H_2O$ и $H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ с точками инконгруэнтного плавления—68,4 и —24°. Получены также данные о стекловании р-ров разных конц-ий (от —122° при малых до —76° для больших конц-ий). В. Урбах

378. Тройная система ванадат калия—хлористый калий—вода. Трухильо, Мачадо (El sistema ternario vanadato potasico, cloruro potasico, agua. Trujillo R., Machado E. F.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 12, 757—758 (исп.)

При т-ре 25±0,1° исследована тройная система KVO_3—KCl—H_2O. Анализ изученных смесей производился после трехдневного перемешивания в термостате и однодневного отстаивания. Результаты работы представлены в виде таблицы (составы равновесных фаз) и графика. М. Карапетьянц

379. Равновесие в трехкомпонентной системе бихромат кальция—бихромат калия—вода. Конопкина З. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 22—27

Для решения вопроса о возможности получения $CaCr_2O_7$ (**I**) по обменной р-ции между $K_2Cr_2O_7$ (**II**) и $CaCl_2$ изучено равновесие в системе **I**—**II**—H_2O при т-рах 0, 25 и 50° (±0,1°). В системе не происходит образования двойных солей или твердых р-ров.

Взаимное понижение растворимости I и II в воде незначительно. Ю. Заверняев

380. **Исследование системы $HF — ZrF_4 — H_2O$ методом изотермической растворимости (изотерма 0,5°). Танаиаев И. В., Николаев Н. С., Буслаев Ю. А.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 274—281

Изучена при 0,5° растворимость в системе $HF—ZrF_4— H_2O$ от 0 до 100% HF. В системе обнаружены твердые фазы $ZrOF_2 \cdot 2H_2O$ (I), $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ (II), $H_2ZrF_6 \cdot H_2O$ (III) и ZrF_4. По данным термографич. анализа установлены р-ции термич. разложения I, II, III и $ZrOF_2$. Разработана методика определения F и Zr при их совместном присутствии. Ю. Заверняев

381. **Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 10. Термическая устойчивость пергидрата мочевины. Макаров С. З., Лебедев Б. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, № 5, 785—788

Кривые нагревания (от 20 до 150°) пергидрата мочевины $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ (I), полученные на пирометре Курнакова с дифференциальной термопарой, характеризуются при 67° наличием резко выраженного экзотермич. эффекта, отвечающего разложению I (начало процесса отмечено при 64°), и по своему характеру аналогичны ранее приведенным кривым термич. распада пергидратных соединений (сообщение 9 см. РЖХим, 1956, 35312). Изотермич. методом (несколько параллельных навесок выдерживали в течение 20—60 час. при заданной т-ре, определяя потери их веса в %) исследована термич. устойчивость I в интервале т-р 40—70° при давл. 760 и 20 *мм* рт. ст. Результаты табулированы и представлены графически. Процесс разложения I связан с отщеплением молекулы H_2O_2 и ее распадом на H_2O и O_2. Ниже 20—30° I достаточно устойчив. Ю. Заверняев

382. **О смешанной системе фталевая кислота — метиленовый голубой. Линденберг** (Über das Mischsystem Phthalsäure/Methylenblau. Lindenberg Werner), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 21, 579 (нем.)

При изучении системы фталевая к-та (I) — метиленовый голубой (II), вопреки сложившемуся мнению, пока-

$$\left[(CH_3)_2N\text{—}\underset{S}{\overset{N}{\text{(фенотиазин)}}}\text{=}N(CH_3)_2\right]OOC—C_6H_4—COOH \cdot HOOC—C_6H_4—COOH \quad III$$

зано, что образующиеся при кристаллизации I из водн. р-ров, содержащих хлорид II, смешанные кристаллы не содержат II. Результаты исследования указывают одновременно на включение в смешанные кристаллы фталата II, который был до настоящего времени еще неизвестен. При кристаллизации р-ра с мол. отношением I:II от 1:1 до 2:1 автором получено соединение состава $C_{32}H_{29}O_8N_3S$, которому приписано строение (III). Возможно, что III и входит в кристаллы указанной смешанной системы, придавая им голубой цвет. Ю. Заверняев

383. **Физико-химическое исследование систем с диоксаном. VIII. Система серная кислота — диоксан. Меженный Я. Ф.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 375—377

Исследована система диоксан (I)— серная к-та (II), построена кривая плавкости системы до 69 мол.% II. Установлено наличие соединения $H_2SO_4 \cdot C_4H_8O_2$ с т. пл. ~100°. Найдена эвтектич. точка на диаграмме, соответствующая 14 мол. % II с т-рой кристаллизации ~5°. Уд. электропроводность системы незначительна при малых конц-иях II, растет с увеличением относительного кол-ва II и имеет максимум в области большой конц-ии II. Измерение электропроводности и криоскопич. исследование указывают на отсутствие в р-ре простых ионов серной к-ты. Наблюдаемый по методу криоскопии мол. вес II в I превышает теоретически ожидаемый. Часть VII см. РЖХим, 1956, 3507. Л. Васильев

384. **Исследование системы перекись водорода — уксусная кислота. Пунгор, Тромплер, Ремпорт, Шулек** (Untersuchung des Systems Wasserstoffperoxyd—Essigsäure. Pungor E., Trompler J., Remport Zs., Frau, Schulek E.). Acta chim. Acad. sci., hung., 1956, **8**, № 4, 321—333 (нем.; рез. русс., англ.)

Аналитическим методом, аналогичным описанному ранее (РЖХим, 1956, 57542), изучена система CH_3COOH (I) —H_2O_2 при т-рах 50 и 73° и конц-иях 20 и 90% I. Измерена скорость образования перекиси CH_3COOH (II) в зависимости от т-ры и конц-ии I. При истолковании полученных данных рассмотрен механизм и найдено кинетич. ур-ние образования II: $d[CH_3COOOH]/dt=k\ [(H_2O_2)_{t=o}—(CH_3COOOH)]^2$, где $k=k^1 \cdot (CH_3COOH)^2$. С использованием найденных значений k рассчитаны энергия и энтропия активации, оказавшиеся соответственно равными 14,21 *ккал* и 19,92 *кал/град*. На основании полученных данных авторы предполагают, что процесс образования II связан с наличием димерных молекул I. Рассмотрено влияние ассоциации дипольных молекул на кинетику р-ции в р-рах, содержащих II и H_2O_2. Показано, что кол-во сольватной H_2O_2 не превышает некоторого максим. значения, даваемого ур-нием $(H_2O_2\ сольват) = {}^2/_3(H_2O_2)(CH_3COOOH)$. Установлено, что в противоположность соответствующей системе с H_2SO_4 (см. ссылку), скорость как ассоциации, так и диссоциации дипольных молекул очень мала; указанное явление объясняется на основе закономерностей химии комплексных соединений. Ю. Заверняев

385. **Исследование комплексообразования в системе хлористый алюминий — мочевина — вода методами физико-химического анализа. Рабинович Б. Я.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 377—379

С целью выяснения возможности комплексообразования хлористого алюминия (I) с мочевиной (II) определялась плотность, вязкость и уд. электропроводность водн. р-ров при 15 и 25°. Исследование вели по методу изомолярных конц-ий Остромысленского, методика измерений описана ранее (РЖХим, 1955, 51474). Плотность находится в линейной зависимости от состава системы. Изотермы вязкости в области малых конц-ий II несколько выпуклы к оси состава, но, так же как и изотермы плотности, не дают никаких указаний на хим. взаимодействие компонентов в системе. Температурный коэфф. вязкости равен 0,021 и не зависит от конц-ии II в системе. Изотермы уд. электропроводности имеют излом при молярном соотношении I : II= 1 : 1. Температурный коэфф. электропроводности имеет в той же точке незначительный минимум. Это указывает на комплексообразование в системе. Отсутствие замечательных точек на изотермах вязкости объясняется незначительной конц-ией р-ров, в которых I и его комплекс в значительной степени диссоциированы. Автор предполагает, что у соединений Al и Cr характер связи комплексообразователя с аддендами одинаков, несмотря на различие электронных структур Al^{3+} и Cr^{3+}. Л. Васильев

386. **Равновесие жидкость — жидкость. Системы вода — *н*-пропилформиат и муравьиная кислота — вода — *н*-пропилформиат. Риус, Альфонсо** (Equilibrio liquido-liquido. Sistemas agua-formiato de propilo-*n* y acido formico-agua-formiato de propilo-*n*. Rius A., Alfonso C.), An. Real. soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 11, 649—658 (исп.; рез. англ.)

Изучена взаимная растворимость воды и *н*-пропилформиата при 0,25, 40 и 60°. В тройной системе муравьиная к-та — *н*-пропилформиат — вода изучена кривая растворимости (при малых конц-иях воды) и определены конноды. Система представляет интерес в связи с выделением муравьиной к-ты путем азеотропной дистилляции. С. Рубинчик

См. также: Фазовые переходы 204, 232, 564, 1189, 1541. Термохимия 79, 1111. Термодинамика: кристаллов 148, 196, 198, 1128; жидкостей и газов 308, 310, 494, 505, 509, 512, 513, 1127. Ур-ния состояния 294—296, 298—300, 389. Равновесия 170, 409, 503, 537, 1403. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 1542—1544; неорганич. 674, 683, 732, 1118; органич. 3279. Приборы и методы 1308, 1327, 1328, 1330, 1331, 1549. Др. вопр. 1560, 1566, 3300

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы: *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

387. Программирование проблем химической кинетики для электронных вычислительных машин. Уилер, Кинни (Programming chemical kinetics problems for electronic analogue computers. Wheeler R. C. H., Kinney G. F.), IRE Trans. Industr. Electronics, 1956, **3**, March, 70—79 (англ.)

Рассматривается программирование ур-ний хим. кинетики, описывающих простые и последовательные мономолекулярные р-ции. Программирование основано на формальном сходстве линейных ур-ний кинетики с ур-ниями Кирхгофа. Мнораспад отображается разрядкой конденсатора через сопротивление, величина которого подбирается соответствующим образом. Необратимости р-ции соответствует введение около каждого конденсатора выпрямителя. Конц-иям всех в-в соответствуют различные напряжения в различных блоках схемы. В качестве примеров рассмотрен чистый монораспад, р-ция типа $X \to Y \to Z$ и $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C \to E$. Е. Никитин

388. Порядок реакции. Мачуорт, Куиличи (Order of reaction. Machwart George M., Quilici Robert E.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 7, 1194—1195 (англ.)

Составлена номограмма для определения кинетич. порядка р-ций. Х. Б.

389. Основные уравнения химически реагирующего потока газов. Багдасарян С. С., Азәрб. девлэт. пед. инст. эсэрлэри, Тр. Азэрб. гос. пед. ин-та, 1955, **2**, 57—63

Для химически реагирующего многокомпонентного потока газов даются ур-ния 1-го и 2-го законов термодинамики, а также ур-ние непрерывности в функции от конц-ий, мол. весов реагентов и констант скоростей. Е. Никитин

390. О конкурирующих реакциях, протекающих при участии изомерных активных частиц. Воеводский В. В., Кабачник М. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 945—948

На основании соотношения Поляньи для однотипных радикальных р-ций показано, что во всех случаях, когда в ходе хим. превращения возможно образование радикалов, достаточно быстро превращающихся друг в друга, преимущественное направление процесса будет связано с р-циями наиболее стабильного из этих радикалов. Его меньшая хим. активность компенсируется при этом значительно большей конц-ией. В. Воеводский

391. Индуцированный кислородом обмен водорода с дейтерием. Клейн, Шир, Шейн (The oxygen- induced hydrogen-deuterium exchange. Klein Ralph, Scheer Milton D., Schoen Louis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 48—49 (англ.)

Измерена скорость обмена $H_2+D_2 \rightleftarrows 2HD$ при 537° в присутствии небольших добавок O_2 (0,2—0,3%), стимулирующих обмен. Сопоставляя данные, полученные в кварцевых сосудах, обработанных различным образом, авторы полагают, что обмен происходит путем радикальных р-ций типа $A\cdot + A_2 \to A_2 + A\cdot$ (где A может представлять собой H и D), что радикалы зарождаются на поверхности реакционного сосуда по р-ции $H_2 + O_2 \to 2OH$ и что уничтожение радикалов происходит по р-ции $H + O_2 + M \to HO_2 + M$. Оценено значение константы скорости этой р-ции $1{,}34\cdot10^{13}$ *см⁶моль⁻²сек⁻¹*, что находится в удовлетворительном согласии со значением этой константы, определенной ранее (Lewis B, Elbe G. von. Combustion, flames and explosions of gases, New York, Acad. Press, Inc., 1951). В. Воеводский

392. Механизм гомогенной термической реакции между этаном и дейтерием. Варнерин, Дулинг (The mechanism of the homogeneous thermal reaction between ethylene and deuterium. Varnerin Robert E., Dooling John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1119—1122 (англ.)

Изучена начальная скорость образования различных продуктов взаимодействия C_2H_4 и D_2 в статич. условиях в кварце при 570—660° и начальных давлениях $P^0_{C_2H_4} = P^0_{D_2} = 100$ *мм* рт. ст. Анализ D-состава смеси проводился масс-спектрометрически. Авторы делают вывод о ничтожно малой вероятности молекулярного пути присоединения D и предлагают радикальный механизм р-ции, в котором участвуют атомы H и D и радикалы C_2H_3, C_2H_5 и C_2H_4O. В. Воеводский

393. Кинетика и механизм распада углеводородов. Сообщение 2. Кинетика и механизм распада этана при низких давлениях с добавками изобутилена. Степухович А. Д., Деревенских Л. В., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 2, 199—203

Наблюдается катализирующее действие стенок кварцевого реакционного сосуда, обработанного продуктами распада *изо*-C_4H_8, на распад C_2H_6 при 635° и давл. 10 *мм* рт. ст. Добавки *изо*-C_4H_8 тормозят некатализированный и катализированный распад C_2H_6. Кинетика р-ции описывается ур-нием Степуховича (Докл. АН СССР, 1952, 89, № 5, 889). Авторы предполагают, что торможение изобутиленом связано с заменой активных радикалов на менее активные, что приводит к уменьшению длины цепи. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 74394. Э. Блюмберг

394. Типы распада *н*-пентана. III. Роль этана при низких давлениях. Сполл, Стабс, Данби, Хиншелвуд (The modes of decomposition of *n*-pentane. III. Fate of ethane at low pressures. Spall B. C., Stubbs F. J., Danby C. J., Hinshelwood Cyril), Proc. Roy. Soc., 1954, A225, № 1160, 64—70 (англ.)

При термич. распаде *н*-C_5H_{12}, ингибированном NO, выход C_2H_4 и H_2 при понижении давления увеличивается, а выход C_2H_6 уменьшается. Чтобы выяснить, не являются ли C_2H_4 и H_2 продуктами разложения C_2H_6, были исследованы: термич. распад *н*-C_5H_{12} при 530—580°, ингибированный C_3H_6, и влияние добавок C_2H_6 на распад *н*-C_5H_{12}. Замена NO на C_3H_6 не изменяет хода р-ции как при низких, так и при высоких давлениях, хотя при использовании тот же ингибирующий эффект получается при более высоких конц-иях последнего. Добавки C_2H_6 (при низких давлениях)

не изменяют скорости распада $н\text{-}C_5H_{12}$. Авторы считают, что увеличение выхода C_2H_4 и H_2 вызвано не разложением C_2H_6, а изменением механизма распада, обусловленным изменением характера активации молекул $н\text{-}C_5H_{12}$, при котором в большей степени возбуждаются атомы Н. В случае неингибированной р-ции предполагают также распад C_2H_6 или радикалов C_2H_5. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 57521. В. Басевич

395. Термическое разложение этилнитрита. Леви (The thermal decomposition of ethyl nitrite. Levy Joseph B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1780—1783 (англ.)

Термическое разложение этилнитрита изучалось в газовой фазе при 10—50 *мм* рт. ст. и 161—201°. Продукты распада анализировались ИК-спектрометром. Обнаружены CH_3CHO, N_2O, C_2H_5OH и NO. В малых кол-вах найден HCN. До 50% превращения распад протекает по 1-му порядку с $k=6{,}1 \cdot 10^{13} \times \times \exp(-37500/RT)$сек.$^{-1}$Добавление NO увеличивает выход CH_3CHO с 60 до 100%, а N_2O с ~20 до ~50%. При добавлении CH_3CHO скорость р-ции увеличивается, а в продуктах р-ции отсутствует N_2O. Для объяснения найденных закономерностей предложен радикально-цепной механизм распада с участием радикалов C_2H_5O и NOH. С. Поляк

396. Термический распад нитропарафинов. Грей, Иоффе, Розелар (Thermal decomposition of the nitroalkanes. Gray Peter, Yoffe A. D., Roselaar L.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 11, 1489—1497 (англ.)

Изучался термич. распад (ТР) CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, $CH_3CH_2CH_2NO_2$ и $CH_3CHNO_2CH_3$ в струевых условиях при 430—800°. Методом металлич. зеркал установлено образование свободных радикалов в процессе ТР. Добавление радикалов CH_3, образующихся при ТР ди-*трет*-бутилперекиси (смесь перекись-нитропарафин 1 : : 1 и 1 : 2), понижает миним. т-ру р-ции на 200°. Одним из основных продуктов ТР изученных нитропарафинов является CH_2O. В продуктах р-ции содержатся также: NO_2 и небольшие кол-ва HCN в случае CH_3NO_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4, CO, CO_2, H_2O, N_2, NO и NO_2 в случае $C_2H_5NO_2$. Авторы считают наиболее вероятным механизм р-ции, включающий разрыв С—N связи и последующие р-ции образовавшихся свободных радикалов. Экспериментально полученные значения энергии активации ТР (для $C_2H_5NO_2$ 59, для $C_3H_7NO_2$ 48,5 *ккал/моль*) меньше величин энергий разрыва соответствующих С—N связей, что, по мнению авторов, свидетельствует о цепном пути р-ции. Не исключается также возможность параллельного протекания р-ции типа $C_2H_5NO_2 \rightarrow C_2H_4 + + HONO$. См. также РЖХим, 1954, 12505. З. Майзус

397. Пиролиз органических бромидов. Часть III. Пиролиз изопропилбромида. Часть IV. Пиролиз *втор*-бутилбромида. Маккол, Томас. Часть V. Пиролиз циклогексилбромида. Грин, Маккол л. Часть VI. Пиролиз *трет*-бутилбромида. Харден, Маккол л (Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part III. The pyrolysis of isopropyl bromide. Part IV. The pyrolysis of sec.-butyl bromide. Maccoll Allan, Thomas P. J. Part. V. The pyrolysis of cyclohexyl bromide. Green J. H. S., Maccoll Allan. Part. VI. The pyrolysis of tert.-butylbromide. Harden G. D., Maccoll Allan), J. Chem. Soc., 1955, March, 979—986 July, 2445—2448, 2449—2454, 2454—2457 (англ.)

III. Скорость термич. (310 — 350°) разложения изопропилбромида (I) с образованием пропилена (II) и HBr сильно катализируется следами O_2. При полном отсутствии O_2, после обработки стенок сосуда I или бромистым аллилом, р-ция воспроизводима. Добавки II не влияют, добавки брома слабо катализируют р-цию. Кинетика р-ции следует закону 1-го порядка до 30% превращения, что, по мнению авторов, связано с наличием равновесия $I \rightleftarrows II + HBr$. Получено выражение $k = 4{,}17 \cdot 10^{13} \exp(-47\,800/RT)$ сек$^{-1}$. Авторы приходят к выводу, что распад I идет как молекулярное отщепление HBr. А. Шилов

IV. Кинетика распада *втор*-C_4H_9Br изучалась по росту давления и по кол-ву образующегося HBr при 300—350°. Р-ция гомогенна и до ~50% превращения следует первому порядку с константой скорости $k_1 = 4{,}27 \cdot \cdot 10^{12} \exp(-43\,800 / RT)$ сек$^{-1}$. Скорость р-ции не зависит от начального давления и не меняется при добавках циклогексана и пропилена. Авторы считают, что р-ция является не цепной, а представляет собой мономолекулярный распад молекулы *втор*-C_4H_9 на HBr и C_4H_8.

V. Циклогексилбромид (III) в газовой фазе при 300—350° распадается гомогенно по первому порядку с константой скорости $k = 3{,}24 \cdot 10^{13} \exp[-46\,100 / RT]$ сек$^{-1}$. Опыты проводились в сосудах с поверхностью, обработанной продуктами пиролиза аллилбромида. Добавки циклогексена не ингибируют, а добавки брома не ускоряют р-цию. Уменьшение начального давления III от 400 до 40 *мм* рт. ст. не влияет на *k*. Авторы считают, что имеет место мономолекулярная р-ция $C_6H_{11}Br \rightarrow \rightarrow C_6H_{10} + HBr$, протекающая через переходный четырехчленный комплекс.

VI. В согласии с исследованием, проведенным ранее (Kistiakowsky Stauffer, J. Amer. Chem.Soc., 1937, **59**, 165), установлена гомогенность и первый порядок пиролиза *трет*-бутилбромида при 230—280° в сосудах с обработанной поверхностью. Циклогексен и циклопентадиен не оказывают ингибирующего действия на р-цию, Br_2 и $C_5H_{11}Br$ не стимулируют р-цию. Авторы предлагают мономолекулярный механизм распада *трет*-бутилбромида, аналогичный рассмотренному выше. Часть II см. РЖХим, 1956, 64502. З. Майзус

398. Низкотемпературное окисление изобутана и пропилена. Баттен, Ридж (On the low-temperature oxidation of isobutane and propylene. Batten J. J., Ridge M. J.) Austral J. Chem., 1955, **8**, № 3, 370—377 (англ.)

Изучалось влияние промежуточных и конечных продуктов р-ции на кинетику окисления изобутана при 291°. Добавки CH_2O и HCOOH увеличивают, а добавки CH_3CHO, *трет*-бутилгидроперекиси, CH_3COCH_3 и CH_3COOH уменьшают период индукции окисления изобутана; максим. скорость р-ции при этом не меняется. Добавки воды немного увеличивают период индукции и максим. скорость. Удаление перекисей (в случае C_4H_{10} и C_3H_6) путем перепуска реагирующей смеси в сосуд с парами Hg не сказывается на кинетике р-ции, протекающей после возвращения этой смеси в реакционный сосуд (См. также РЖХим, 1955, 48490). Небольшой период индукции (0,5 мин.), наблюдающийся при возвращении смеси, не зависит от степени откачки реакционного сосуда. Авторы считают, что во время периода индукции образуется в-во, ответственное за вырожденные разветвления, причем этим в-вом являются, по-видимому, не перекиси. З. Майзус

399. Влияние растворителя на скорость реакций. Лейдлер, Ландскрёнер (The influence of the solvent on reaction rates. Laidler Keith J., Landskroener Peter A.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 200—210 (англ.)

На основании теории Кирквуда (Kirkwood, J. Chem. Phys., 1934, **2**, 351; Kirkwood, Westheimer, J. Chem. Phys., 1938, **6**, 506) рассматривается влияние р-рителя на скорость р-ций, в которых важнейшим взаимодействием между реагирующими молекулами является электростатическое. Взаимодействие молекулы реагента с молекулами р-рителя сводится к взаимодействию со-

вокупности зарядов e_i, расположенных в сфере радиуса b, причем эта сфера окружена средой с диэлектрич. проницаемостью D. Для диэлектрич. проницаемости внутри сферы взято значение 2. Коэфф. активности γ для исходных в-в или переходного комплекса дается выражением $\ln\gamma = z^2e^2/2kTb(1/D-1)+3G_ie^2/8kTb^3\times$ $\times[(1-D)/(1+D)]$, в котором $G_i^{\neq}$ зависит от детального распределения зарядов. Скорость р-ции $k=k_0\gamma_A\gamma_B/\gamma^{\neq}$, а $\ln k$ является линейной функцией от $1/D$. Развитая теория прилагается к кинетике гидролиза эфиров, амидов и анилидов. Величина G_i для молекул реагентов вычисляется из геометрии молекул, а для активированного комплекса — из соображений о его строении. Эксперимент по гидролизу ацетамида и пропионамида, катализируемому щелочью и к-той, подтверждает линейную зависимость $\ln k$ от $1/D$, причем скорость растет с ростом диэлектрич. константы. Из угла наклона прямой вычислены радиусы переходного комплекса (1,5—4A).

Е. Никитин

400. Кинетика реакций молекулярного водорода с перхлоратом двухвалентной и одновалентной ртути в водном растворе. Коринек, Халперн (Kinetics of the reaction of molecular hydrogen with mercuric and mercurous perchlorates in aqueous solution. Korinek G. J., Halpern J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 285—289 (англ.)

Изложены результаты кинетич. исследования р-ции восстановления Hg^{2+} и Hg_2^{2+} молекулярным H_2 в водн. р-ре $HClO_4$ при 74,8° и давлении H_2 до 4 *атм*. Восстановление Hg^{2+} до Hg_2^{2+} и Hg_2^{2+} до Hg протекает в две последовательные стадии; общая скорость р-ции равна $(k_1[Hg^{2+}]+k_2[Hg_2^{2+}])H_2$, где $k_1=4{,}2\cdot10^{10}\exp(-18\,100/RT)$ и $k_2=1{,}2\cdot10^{11}\exp(-20400/RT)$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ представляют собой константы скорости гомог. внутримолекулярного взаимодействия H_2 с Hg^{2+} и Hg_2^{2+}, приводящего к образованию активных промежуточных комплексов. Обсуждается детальный механизм активации.

Л. Обухова

401. Об аналогичном действии света и ионов ртути на разложение ферроцианида и перекиси водорода. Пинтер, Карас (Über die analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Zersetzung des Ferrocyanides und des Wasserstoffsuperoxydes. Pinter Tomislav, Karas Vinka), Kolloid-Z, 1955, **142**, № 2/3, 107—109 (нем.)

Авторы подтверждают (Kistiakowsky Wl., Z. phys. Chem., 1900, **35**, 431), что р-ция разложения H_2O_2 под действием света в присутствии K_3FeCN_6 и K_4FeCN_6 мономолекулярна. Ионы Hg оказывают на разложение H_2O_2 действие, аналогичное свету, которое сводится к образованию темнового катализатора. Константа скорости р-ции пропорциональна конц-ии Hg^{2+}.

В. Пикаева

402. Кинетическое изучение действия солей двухвалентной ртути на ферроцианиды в водных растворах. I. Стехиометрическая реакция. Эмшвиллер (Étude cinétique de l'action des sels mercuriques sur les ferrocyanures en solutions aqueuses: I. La réaction stoechiométrique. Emschwiller Guy), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 12, 1610—1612 (франц.)

Р-ция $2Fe(CN)_6^{4-}+Hg^{2+}+2C_6H_5NO\rightarrow 2Fe[(CN)_5(C_6H_5NO)]^{3-}+Hg(CN)_2$ имеет первый порядок по Hg^{2+} и не зависит от $[Fe(CN)_6^{4-}]$ и $[C_6H_5NO]$. При 0° псевдомономолекулярная константа скорости равна 0,055 мин$^{1-}$. Скорость р-ции не зависит от pH в интервале 5—9. При pH<5 скорость начинает падать и в некоторых случаях наблюдается небольшой период индукции.

Д. Кнорре

403. К кинетике реакции окисления щавелевой кислоты и оксалатов азотной кислотой в водном растворе. Миркин И. А., Колтунов В. С., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2163—2172

Кинетика окисления $(COOH)_2$ (0,2—1 *M*) азотной к-той (0,1 —12,7 *M*) в водн. р-рах при 97° является автокаталитической. Индукционный период, обусловленный накоплением HNO_2, зависит от конц-ии HNO_3. Скорость р-ции после окончания индукционного периода подчиняется ур-нию — $d[H_2C_2O_4]/dt=0{,}0029\ [H_2C_2O_4]\times$ $\times[HNO_3]/(0{,}7+[H^+]^2)$. Конечными продуктами окисления являются CO_2 и NO (стехиометрич. ур-ние: $2HNO_3+$ $+3H_2C_2O_4\rightarrow 6CO_2+2NO+4H_2O$). Присутствие NO_2, содержание которой увеличивается с ростом конц-ии HNO_3, объясняется вторичным окислением NO азотистой кислотой. Ингибирующее действие ионов H^+ проявляется также и в присутствии $Mn(NO_3)_2$ (катализатор).

В. Пикаева

404. Кинетика окисления красного фосфора сульфатом церия. Сусила (Kinetics of the oxidation of red phosphorus by ceric sulphate. Suseela B.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 4, 202—207 (англ.)

Кинетика р-ции окисления красного P сульфатом Ce в присутствии небольших кол-в H_3PO_4 при 32—57° описывается бимолекулярным законом. Энергия активации равна при 32—42° 7404, 37—47° 7502, 47—57° 7765 *кал/моль*. Предполагаемый механизм р-ции: $2\,Ce(SO_4)_2+H_2O\rightarrow Ce_2(SO_4)_3+H_2SO_4+O$ (медленно), $2P+5O\rightarrow P_2O_5$, $P_2O_5+3H_2O\rightarrow 2H_3PO_4$.

В. Пикаева

405. Окисление пероксидазы одноэлектронным окисляющим агентом. Фергуссон (On the oxidation of peroxidase by one-electron oxidizing agents. Fergusson R. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 741—745 (англ.)

Изучена стехиометрия и кинетика действия K_2IrBr_6 на пероксидазу хрена. Полярографически измерены окислительные потенциалы K_2IrCl_6 (—0,93 *в*) и K_2IrBr_6 (—0,92 *в*). Пероксидаза дает при действии иридатов комплекс I и лишь затем из него образуется комплекс II. Комплекс I образуется по р-ции 1-го порядка по окислителю с константой скорости, сложным образом зависящей от pH и конц-ии энзима. При этом на атом Fe пероксидазы расходуется более 4 молекул окислителя. Это, вероятно, связано с расходом окислителя на р-ции с концевыми молекулами аминокислот белка — тирозином, триптофаном и гистидином, — способными к быстрой р-ции с K_2IrBr_6 при достаточно высоких pH.

Д. Кнорре

406. Ускоряющее влияние этилендиаминтетрауксусной кислоты на реакции взаимодействия бихромата с индиго и бихромата с иодистым калием. Састри, Кришнамурти, Срирамам (Accelerating effect of ethylene diaminetetraacetic acid on dichromate-indigo and dichromate-iodide reactions. Sastri M. N., Krishnamurty Ch. Radha, Sriramam K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 157—158 (англ.)

Этилендиаминтетрауксусная к-та (I) и $H_2C_2O_4$ ускоряют окисление индиго и KJ бихроматом K в р-рах HCl или $HClO_4$. Введение добавок I или $H_2C_2O_4$ на расходе $K_2Cr_2O_7$ не сказывается. Поэтому авторы связывают ускоряющее влияние обоих в-в на р-ции окисления с образованием ими устойчивых комплексов с Cr(3+)—продуктом окислительно-восстановительного взаимодействия.

Н. Полянский

407. Механизм некоторых реакций, промотированных ионами металлов. Уэстхеймер (The mechanisms of some metal-ionpromoted reactions. West-

heimer Frank W.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1955, **18**, № 1, 15—21 (англ.)

Рассмотрены возможные механизмы каталитич. действия ионов металлов на некоторые р-ции (декарбоксилирования щавелевоуксусной кислоты, диметилщавелевоуксусной к-ты, взаимодействия α-аминоглутаровой к-ты с пиридоксалем, гидролиза эфиров фосфорной к-ты), протекающие в живых организмах с участием энзимов. Высказывается предположение, что механизм энзиматич. процессов в случае рассматриваемых р-ций такой же, как и для р-ций, катализируемых ионами металлов. Д. Кнорре

408. **Влияние комплексообразования на гомогенную каталитическую активацию водорода солями меди.** Питерс, Халперн (Effect of complexing on the homogeneous catalytic activation of hydrogen by cupric salts. Peters E., Halpern J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 554—562 (англ.)

Исследовано каталитич. действие солей Cu^{2+} (бутират, пропионат, ацетат, сульфат, хлорид) и комплексов Cu^{2+} с глицином и этилендиамином на р-цию восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ молекулярным H_2 в водн. р-рах при парц. давлении H_2 20 *атм* и 80—120°. Во всех случаях для скорости р-ции v получено выражение: $v = k\,[Cu(2+)]\,[H_2]$, где $[Cu(2+)]$ — общее содержание $Cu(2+)$ в р-ре. Найден следующий ряд каталитич. активности: бутират-пропионат $>$ ацетат $> SO_4^{2-} > Cl^- > H_2O$ (т. е. свободный Cu^{2+}) $>$ глицин, этилендиамин. Л. Обухова

409. **Равновесие димеризации в семихинонах азинов.** Курти, Локки, Ландини (Equilibrio di dimerizzazione nei semichinoni delle azine. Curti Renato, Locchi Stelio, Landini Umberto), Ricerca Scient., 1954, **24**, № 10, 2053—2061 (итал.)

При восстановлении водн. сернокислых р-ров феназина и оксифеназина на деполяризованном Hg- или Pt-катоде при потенциалах от —90 до +75 *мв* против насыщ. к. э. выпадает нерастворимый темно-зеленый осадок семихинона, представляющий собой смесь парамагнитных мономеров (I) и диамагнитных димеров (II). Содержание в нем мономерных свободных радикалов определялось измерением магнитной восприимчивости. Константа диссоциации димера γ при pH 1,1 равна 0,331 (в мольных долях) и пропорциональна конц-ии H^+ в исходном р-ре. Фиолетовый семихинон нафтофеназина (III) получен восстановлением водно-ацетонового сернокислого р-ра **III** при 120 *мв*; γ-0,755 при pH 0,9. Д. Кнорре

410. **О синтезе гидразина по Рашигу.** Абель (Zur Raschig—Synthese von Hydrazin. Abel E.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 164—175 (нем.)

На основании своих предыдущих работ по химии радикала NH_2 (РЖХим, 1955, 25806; 54653) автор считает, что NH_2Cl может реагировать в трех молекулярных формах: $NH_2^+Cl^-$, $NH_2^-Cl^+$ и H—NH—Cl. С этой точки зрения обсуждается механизм р-ций с участием NH_2Cl: гидролиз NH_2Cl, самораспад в кислых р-рах, синтез гидразина по Рашигу $NH_2Cl + NH_3 \rightarrow N_2H_4 + HCl$, катализ ионами металлов р-ции N_2H_4 с NH_4Cl, а также р-ций $NH_2Cl \rightarrow Cl_2$. А. Ревзин

411. **Кинетика окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила.** Васильев Р. Ф., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 387—396

Рассмотрены два возможных механизма р-ции: $CH_3CHO + CH_3COOOH \rightleftarrows Y \rightarrow 2CH_3COOH$ (1) и $CH_3CHO + CH_3COOOH \rightleftarrows Y$; $CH_3CHO + CH_3COOOH \rightarrow 2CH_3COOH$ (Y—перекисный продукт, образующийся в ходе р-ции). Кинетика расходования CH_3COOOH и накопления CH_3COOH, изученная в толуольных р-рах при 18—40°, хорошо описывается ур-ниями стадийного механизма (1) в частности, к-та образуется с начальным ускорением; таким образом, Y является промежуточным, а не побочным продуктом. Для константы равновесия первой стадии (в области т-р от —20 до +30° получено выражение: $1{,}6 \cdot 10^3 \exp(-5500/RT)$ *моль/л*. Отмечается, что (1) является брутто-механизмом; детальный механизм р-ции сложнее, на что указывает ряд особенностей р-ции (низкие значения предэкспонентов, малые энергии активации, чувствительность к примесям). Р. Васильев

412. **Спектроскопическое изучение промежуточного продукта и промежуточной стадии реакции окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила.** Васильев Р. Ф., Теренин А. Н., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 397—402

Промежуточный перекисный продукт (I) р-ции CH_3COOOH (II) с CH_3CHO (III) (см. пред. реф.) выкристаллизовывался из толуольного р-ра при —50° и растворялся в нитрометане. Р-р помещался в кювету с окошками из полиэтилена и спектр записывался на ИК-спектрометре. В спектре обнаружена средней интенсивности полоса 847 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями связи —O—O—. По полосе 847 и полосам 586 (II) и 947 $см^{-1}$ (III) при т-рах от —20 до +20° качественно прослежена кинетика установления равновесия II + + III ⇄ I и кинетика образования уксусной к-ты. Небольшой сдвиг полосы I 847 $см^{-1}$ по сравнению с полосой II (856 $см^{-1}$) указывает на то, что, по-видимому, и I имеет структуру гидроперекиси, напр. $CH_3CH(OOH)OC(O)CH_3$. Р. Васильев

413. **Влияние растворителей на скорость окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила с точки зрения образования межмолекулярной водородной связи.** Васильев Р. Ф., Теренин А. Н., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 403—407

Скорость первой стадии р-ции (см. пред. реф.) при т-ре 24,2° одинакова в $CHCl_3$, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 и $C_6H_5NO_2$, несколько выше в CCl_4 и значительно ниже в CH_3OH, CH_3NO_2 и CH_3COCH_3. В ИК-спектрах поглощения р-ров CH_3COOOH в CH_3NO_2 и CH_3COCH_3, кроме полосы внутримолекулярной водородной связи CH_3COOOH (3310 $см^{-1}$), обнаружены широкие полосы с максимумом при 3385 и 3285 $см^{-1}$, приписанные межмолекулярным водородным связям (МВС) р-рителей с CH_3COOOH. В спектре р-ра CH_3COOOH в $C_6H_5NO_2$ присутствует только полоса 3310 $см^{-1}$— МВС или отсутствует, или же очень слаба. В то же время можно предполагать, что МВС образуется в системе $CH_3COOOH + CH_3OH$. С остальными р-лями МВС невозможна. Авторы считают, что отмеченное замедление р-ции в ряде р-рителей вызвано блокирующим действием их молекул, соединенных МВС с молекулами CH_3COOOH. Р. Васильев

414. **Образование нитропроизводных аминов в разбавленных водных растворах азотной кислоты. II. Окисление тетраметилбензидина азотистой кислотой в среде разбавленной азотной кислоты. III. Окисление диметиланилина азотистой кислотой в среде разбавленной HNO_3.** Ланг, Магдалена (Formation des dérivés nitrés des amines en solution nitrique aqueuse faible. II. Oxydation de la tétraméthylbenzidine par l'acide nitreux en milieu nitrique dilué. III. Oxydation de la diméthylaniline par l'acide nitreux en milieu nitrique dilué. Lang Francois-Mi-

chel, Magdalena Thérèse) Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 621—626; № 9, 1043—1047 (франц.)

II. Окисление тетраметилбензидина (Т) азотной к-той до соответствующего двухзарядного иона хиноидного строения (Q^{2+}) изучалось при 0° путем определения HNO_2 и колориметрич. определения Q^{2+} по ходу р-ции. Р-ция не начинается, если в системе не имеется некоторого миним. кол-ва HNO_2. Накопление HNO_2 при не слишком больших начальных конц-иях Т следует закону $[HNO_2]=[HNO_2]_0 \exp \omega t$. Предложена схема процесса, в которой медленными стадиями являются превращение промежуточного иона $T^{2+}(NO)_2 \rightarrow Q^{2+}+2NO$ (1) и превращение NO по схеме $HNO_2+NO_3^-+H^+ \rightarrow H_2O+N_2O_4$ (медленно) (2); $N_2O_4+2NO+2H_2O \rightarrow 4HNO_2$ (быстро). Энергии активации р-ций (1) и (2) равны соответственно 11,7 и 13,5 *ккал/моль*. Найденные значения k_2 хорошо согласуются с данными, полученными путем прямого изучения действия NO_2 на разб. р-ры HNO_3 (Abel E., Z. phys. Chem., 1928, **132**, 55; 1930, **148**, 337). Д. Кнорре

III. Взаимодействие диметиланилина с HNO_3 в присутствии HNO_2 при т-рах от —13 до +23,8° приводит к образованию HNO_2 Т и при дальнейшем окислении окрашенного 2-зарядного катиона хиноидного строения (Q^{2+}). За ходом р-ции наблюдали путем определения в пробах HNO_2 и Q^{2+} (колориметрически). Образование продуктов вначале идет медленно, а затем вплоть до больших процентов превращения по закону $X = C\exp(\omega t)$. При конц-ии HNO_2 ниже некоторой минимальной р-ция не идет. Период индукции уменьшается при добавлении HNO_2 и в меньшей мере при добавлении Т; ω при этом не меняется. Отношение $\omega/[NO_3^-]^{\bullet}[H^+]$ не зависит от состава системы и при 0° равно $25\cdot10^{-4}$. Эффективная энергия активации процесса 13,5 *ккал/моль*. По мнению авторов, окисляющим агентом является N_2O_3, который при этом восстанавливается до NO, а NO с HNO_3 снова дает HNO_2. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 25818. Т. Кудрявцева

415. **Применение уравнения Гаммета к системам замещенный тетразан — свободный гидразильный радикал. I. Константы равновесия. II. Константы скорости диссоциации и рекомбинации. Уилмарт, Шварц** (Application of the Hammett equation to the substituted tetrazane-hydrazyl free radical system. I. Equilibrium constants. II. Dissociation and recombination rate constants. Wilmarth W. K., Schwartz Newton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4543—4557 (англ.)

I. Определены спектрофотометрически константы равновесия (K) р-ции диссоциации 1,1, 4,4-тетрафенил-2,3-дибензоил-тетразана и его замещенных (n-CH_3 и n-Br) на два 1,1-дефенил-2-бензоилгидразильных радикала при т-рах от —10 до —60° в р-ре $(CH_3)_2CO$. Зависимость K от природы заместителя согласуется с ур-нием Гаммета ($\rho = -1{,}52$). При $T = 243°$ К установлены следующие зависимости между разностью значений энтальпии $\Delta\Delta H°$ и энтропии $\Delta\Delta S°$ замещ. и незамещ. соединений: $T\Delta\Delta S° = 0{,}32\Delta\Delta H°$, и между энтропией, энтальпией и константой Гаммета σ: $\Delta H° = 3{,}2\sigma + 8{,}9$; $\Delta S° = 4{,}3\sigma + 21{,}2$, где $\sigma = 2(\sigma_1 + \sigma_2)$ (σ_1 и σ_2 константы σ для каждой пары заместителей).

II. Скорости диссоциации замещенных 1,1, 4,4-тетрафенил-2,3-дибензоилтетразанов (заместители: CH_3, H, Br, NO_2) на два 1,1-дифенил-2-бензоилгидразильных радикала в р-ре ацетона определены по поглощению NO в отсутствие воздуха при т-рах от 0 до —30°. Скорости рекомбинации этих радикалов вычислены с привлечением данных по константам равновесия. Энергии активации (ΔH_1) и энтропии активации ΔS_1 диссоциации лежат в пределах 15—21,6 *ккал/моль* и от —8,6 до +1,1 энтр. ед. (увеличение при движении в вышеперечисленном ряду заместителей слева направо). Энергии активации ΔH_{-1} и энтропии активации ΔS_{-1} рекомбинации изменяются от 8,3 до 5,7 *ккал/моль* и от —26 до —31 энтр. ед. (уменьшение в ряду слева направо). Между разностями энергий и энтропий активации замещ. и незамещ. соединения для обеих р-ций установлены следующие зависимости (243° К): $T\Delta\Delta S_1 = 0{,}34\Delta\Delta H_1$; $T\Delta\Delta S_{-1} = 0{,}31\Delta\Delta H_{-1}$. Изменение констант скорости данных р-ций в зависимости от природы заместителя согласуется с правилом Гаммета. Для р-ций диссоциации и рекомбинации $\rho = -0{,}55$ и $+0{,}97$ соответственно. Р. Милютинская

416. **Электронный обмен внутри комплекса энзим-металл-субстрат. Гудо** (Échanges électroniques à l'intérieur du complexe enzyme-métal-substrat. Godot André), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 2003—2005 (франц.)

417. **Реакция между аминами и окисями алкенов. VI. Константы скорости присоединения пиридинов к окиси пропилена. VII. Определение констант диссоциации некоторых смешанных третичных алифатических аминов. VIII. Константы скорости присоединения некоторых аминов к окиси пропилена. Ханссон** (The reaction between amines and alkene oxides. VI. Velocity constants for the addition of pyridines to propylene oxide. VII. Determination of dissociation constants for some mixed tertiary aliphatic amines. VIII. Velocity constants for the addition of some amines to propylene oxide. Hansson Jan), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 5, 246—255; 256—262; 263—268 (англ.)

VI. Кинетика р-ции присоединения к окиси пропилена в водн. р-ре при 20° производных пиридина изучалась путем титрования конечного продукта (Svensk. Kem. Tidskr., 1948, **60**, 183) и измерения электропроводности р-ра в случае 4-аминопиридина. Константы скорости р-ции $k\cdot10^3$ (*л/моль мин*) равны для пиридина 6,4; 2-пиколина 1,2; 3-пиколина 9,7; 4-пиколина 8,9; 2,3-лутидина 1,1; 2,4-лутидина 1,5; 2,6-лутидина (I) 0,06; 2,4,6-коллидина (II) 1,1; 4-аминопиридина (III) 17. k для I и II уменьшаются по ходу р-ции. Вычислена «константа замещения» s, определяемая ур-нием вида $\lg k - \lg k_0 = rs + t$ (часть V, РЖХим, 1956, 61375), где r и t — некоторые постоянные, k_0 — константа скорости для некоторого в-ва. Найдена линейная зависимость s от pK_a и $\lg k_c$ (K_a — константа диссоциации в-ва в воде при 20°, k_c — константа распада нитрамида в анизоле при 25° в присутствии соответствующего в-ва) для всех изученных в-в, кроме I, II и III. Отклонение в случае III объясняется значительным увеличением основности кольца в присутствии аминогруппы. В случае I и II имеют место стерич. затруднения; показано, что величина отклонения от линейной зависимости не может быть объяснена побочными р-циями, напр., метильных групп I или II с окисью.

VII. Методом электропроводности определены константы диссоциации K_B некоторых третичных аминов в воде при 20°. Найдены следующие величины $K_B\cdot10^5$: триметиламин 5,7; диметилэтиламин 9,8; метилдиэтиламин 19,5; триэтиламин 45; диметил-*н*-пропиламин 9,7; диметил-*изо*-пропиламин 20; диметил-*н*-бутиламин 10,5; диметил-*изо*-бутиламин 8,1; диметил-*втор*-бутиламин 25; диметил-*трет*-бутиламин 33; 4-аминопиридин 1,17. По влиянию на основность амина алкильные группы можно расположить в следующий ряд: $CH_3 < C_2H_5 < н\text{-}C_3H_7 \approx н\text{-}C_4H_9 \approx изо\text{-}C_4H_9 < изо\text{-}C_3H_7 \approx втор\text{-}C_4H_9 < трет\text{-}C_4H_9$.

VIII. Ход р-ции присоединения некоторых аминов к окиси пропилена при 10—30° определялся следующими методами: отгонкой в вакууме в присутствии серной к-ты непрореагировавших исходных в-в и титрованием

оставшихся аминов; измерением электропроводности р-ра в случае третичных аминов; непосредственным титрованием продукта присоединения пиридина с индикатором фенолфталеин+тимолфталеин. Константы скорости (*л/моль мин*) р-ции присоединения при 20° в водн. р-ре равны: метилдиэтиламин 0,0189; этиламин 0,024; *трет*-бутиламин 0,0060; диметил-*н*-пропиламин 0,0656; диметилизопропиламин 0,0215; диметил-*втор*-бутиламин 0,0154; диметил-*трет*-бутиламин 0,0031; диметилэтаноламин 0,047; три-*н*-пропиламин (в 49,8%-ном спирт. р-ре) 0,00081; диметилэтиламин (30°) 0,192; пиридин (30°) 0,0136. А. Ревзин

418. **Влияние α-хлорзамещенных на реакционную способность связи C — Cl по типу S_H 1. Бенсли, Констам** (The effect of α-chloro-substituents on the S_N 1 reactivity of the C — Cl linkage. Bensley B., Kohnstam G.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 287—296 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза бензилиденхлорида (I) и бензотрихлорида в водн. ацетоне и этаноле, а также этанолиз хлордифенилметана и дихлордифенилметана при разных т-рах. Все р-ции следуют первому порядку. Энергии активации E, определенные из данных для двух близких т-р T_1 и T_2, подчиняются ур-нию: $E = E_0 + c\ (T_1 + T_2)/2$ (c — постоянная, отрицательная во всех случаях величина). Результаты показывают, что замещение α-H-атома на Cl ускоряет ионизацию путем уменьшения E, тогда как изменения в энтропии активации значительно меньше. Это согласуется с теорией Хьюза (Hughes, Trans. Faraday Soc., 1941, **37**, 603), что добавочный атом Cl действует в переходном состоянии как донор электронов. При переходе от начального к переходному состоянию теплоемкость активации уменьшается, по-видимому, благодаря увеличению сольватации, связанному с ростом электрич. заряда. Ускорение ионизации связи C — Cl, вызываемое α-Cl-атомом в I уменьшается в ряду р-рителей: 50%-ный ацетон > 50%-ный этанол > 80%-ный этанол. В том же порядке изменяются величины E и $\Delta S^{\ne}$. Авторы предполагают, что из-за стерич. препятствий α-хлорирование затрудняет сольватацию ионов, образующихся при разрыве связи C — Cl, молекулами этанола в большей степени, чем молекулами воды. А. Ревзин

419. **Кинетика гидролиза пятивалентного гексахлороантимоната. Ньюман, Рейметт** (Kinetics of the hydrolysis of hexachloroantimonate (V). Neumann H. M., Ramette R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1848—1851 (англ.)

Количественные кинетич. закономерности р-ции гидролиза $SbCl_6^-$ определены спектрофотометрически при 25°. Р-ция псевдомономолекулярна, при общей конц-ии хлорида 6M и 9M для константы скорости получены выражения: $k = (3{,}9 + 0{,}8\ [H^+])\cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ и $k = (5{,}3 + 1{,}6\ [H^+])\cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ $SbCl_3$ также ускоряет р-цию. Л. Обухова

420. **Механизм гидролиза хлорангидридов. Часть VI. Формолиз пара-замещенных бензоилхлоридов. Кранден, Хадсон** (The mechanism of hydrolysis of acid chlorides. Part VI. Formolysis of para-substituted benzoyl chlorides. Crunden E. W., Hudson R. F.), J. Chem. Soc., 1956, March, 501—507 (англ.)

Кинетика сольволиза n-XC_6H_4 COCl, где X = H (I), CH_3 (II), Br (III), NO_2 (IV), а также 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2COCl$ (V) в смесях HCO_2H-вода, изучалась кондуктометрически. Увеличение конц-ий воды и ионов формиата почти не влияет на скорость р-ций I и II, но значительно увеличивает скорость для IV; для III бимолекулярная р-ция с водой становится заметной. Влияние воды на скорость р-ции возрастает с увеличением тенденции к образованию ковалентной связи при реакционном атоме C. Реакционная способность в чистой HCO_2H увеличивается в ряду IV<III<I<II, т. е. с ростом конц-ии электронов около этого атома C. В 35%-ном ацетоне, обладающим одинаковой сольватирующей силой, но более нуклеофильном р-рителе, чем HCO_2H, скорость выше, а разница в скоростях увеличивается в ряду II<I<III<IV и обусловлена главным образом разницей в энергиях активации (на 2,5 *ккал/моль* для IV). Для IV и V скорость уменьшается с ростом диэлектрич. постоянной в сольватирующей силы р-рителя. Авторы считают, что р-ция идет одновременно по механизму S_N 1 (на 70% для II, 40% для I, 10% для III, О для IV и V) и S_N 2; стадией, лимитирующей скорость р-ции по типу S_N1, является электростатич. притяжение между молекулами р-рителя и хлорангидрида, дающее промежуточное в-во с увеличенной реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам. Уменьшение скорости по типу S_N2 в р-рителях с высокой ионизирующей силой авторы объясняют увеличением энергии взаимодействия между молекулами р-рителя и нуклеофильным реагентом. Часть V см. РЖХим, 1956, 67899 А. Ревзин

421. **Гидролиз производных α-хлорациламинокислот. Хансон** (Hydrolyse des dérivés α chloracyles d'acides aminés. Hanson G. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 3—4, 297—307 (франц.)

Изучено влияние строения производных α-хлорациламинокислот на скорость их гидролиза в смеси 10 н. HCl и лед. уксусной к-ты при 37°. Р-ция гидролиза псевдомономолекулярная. Скорость гидролиза уменьшается как при увеличении длины хлорацильной цепи от хлорацетила до α-хлоризовалерила, так и при увеличении длины аминокислотной цепи от глицина до изолейцина. При достаточно длинных цепях гидролиз не происходит, напр. для α-хлоризовалерилвалина скорость гидролиза равна нулю. С. Поляк

422. **Гидролиз некоторых N-замещенных эфиров уксусной кислоты и иодида холина. Улеред** (The hydrolysis of some N-substituted esters of acetic acid and choline iodide. Olered Robert), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 2, 90—95 (англ.)

Кинетика гидролиза эфиров общей ф-лы $[R\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2OCOCH_3]\ \bar{J}$, где $R = C_2H_5$, $н$-C_3H_7 и $изо$-C_3H_7 ($R = CH_3$ см. РЖХим, 1955, 48516), изучалась при 20° в р-рах разной ионной силы. Скорость гидролиза подчиняется ур-нию Бренстеда—Гюккеля: $\lg k = \lg k_0' - \sqrt{\mu} + 0{,}6\,\mu$, где k — константа скорости р-ции, $k = k_0'$ при $\mu = 0$. При увеличении заместителя от CH_3 до $изо$-C_3H_7 уменьшается k_0' от 105 до 84. При кислотном гидролизе k прямо пропорционально конц-ии к-ты. Величина $k(H^+)$ одинакова для всех R и составляет $1{,}03\cdot 10^{-3}$ *л/моль мин.* А. Ревзин

423. **Изучение электропроводности системы диэтиламин — бензойная кислота в органических растворителях. Атанесян Е., Саркисян А., Алексанян Р.**, Науч. тр. Ереванск. ун-т, 1956, **53**, 111—126 (рез. арм.)

Для выяснения влияния различных р-рителей на ход р-ций перекиси бензоила с диэтиламином (Чалтыкян О. А и др., Докл. АН Арм. ССР, 1952, **15**, № 1, и № 2) исследована р-ция нейтр-ции диэтиламина бензойной к-той кондуктометрически при 20° в р-ре ацетона и в смесях ацетона с эфиром и бензолом (1 : 1). Нейтр-ция сопровождается частичным связыванием диэтиламина р-рителем (ацетоном), вследствие чего кривые титрования необратимы. Л. Обухова

424. **Обмен дейтерия между трихлорэтиленом и водой. Инфракрасные спектры трихлорэтилена-*d*. Х а у с е р, Б е р н с т е й н, М и э к к а, А н г у с** (Deuterium exchange between trichloroethylene and water. Infrared spectral data for trichloroethylene-*d*. H o u s e r Thomas J., B e r n s t e i n Richard B., M i e k k a Richard G., A n g u s John C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6201—6203 (англ.)

Изотопный обмен H—D между трихлорэтиленом (**I**) и водн. 6 н. NaOD при 81—84° имеет период полуобмена 50 час. Для C_2Cl_3D (**II**) с NaOH найдено, что период полуобмена равен 60 час. После 4 обменов с новыми порциями NaOD получено 91% D в **I**. Неполный обмен связан с разложением $C_2Cl_3H + OH^- = C_2Cl_2 + Cl^- + H_2O$; во время опыта конц-ия NaOH уменьшалась до 3 н. Содержание D в **II** определялось по ИК-полосе 3085 *см*$^{-1}$ с точностью 1%. Приведены частоты ИК- и комбинационного спектров **I** и **II**. А. Бродский

425. **Реакции изотопного обмена в жидкой двуокиси серы. IV. Кинетика каталитического обмена S^{35} между хлористым тионилом и двуокисью серы. М а с т е р с, Н о р р и с** (Isotopic exchange reactions in liquid sulfur dioxide. IV. Kinetics of the catalyzed S^{35}-exchange between thionyl chloride and sulfur dioxide. M a s t e r s B. J., N o r r i s T. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1346—1352 (англ.)

Изотопный обмен серы между жидкими SO_2 и $SOCl_2$ не идет без добавок, но имеет измеримую скорость в присутствии растворенных $N(CH_3)_4Cl$ (**I**) или RbCl. Скорость обмена пропорциональна конц. SO_2, $SOCl_2$ и катализирующего хлорида. При 0° константа скорости имеет величину 0,06 и 0,03 *л*^{2}/*моль*^{2} *час* соответственно в присутствии **I** и RbCl. Энергия активации равна ∼29 *ккал/моль*. Обмен идет в 2—3000 раз медленнее в присутствии $AlCl_3$ и не идет в присутствии водн. HCl. Опыты велись с меченым $S^{35}O_2$ или $S^{35}OCl_2$. Последний был получен обменом с $S^{35}O_2$ в присутствии **I**. После обмена оба компонента отгонялись от катализатора и разделялись фракционной перегонкой. Обмен объяснен механизмом основного катализа, идущего 2 стадиями: быстрой $S^*O_2 + Cl^- = S^*O_2Cl^-$ и медленной $S^*O_2Cl^- + SOCl_2 = S^*OCl_2 + SO_2Cl^-$. Результаты сравнены с ранее изученным обменом $SOBr_2$ с жидким SO_2, катализируемым бромистыми солями. Часть III, см. РЖХим, 1956, 74416. А. Бродский

426. **Изотопный обмен между треххлористым мышьяком и хлором. О у э н, Д ж о н с о н** (The isotopic exchange of arsenic trichloride and chlorine. O w e n Harding J., J o h n s o n Rowland E.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 260—262 (англ.)

Измерена скорость гомог. изотопного обмена между Cl_2 и $AsCl_3^{36}$ в р-ре CCl_4 при 24,5°. Величины $t_{1/2}$ порядка нескольких часов, добавка незначительных кол-в HCl сокращает $t_{1/2}$ до нескольких минут. Л. Обухова

427. **Об отсутствии изотопного эффекта в реакции обмена между ионом карбоната и комплексным карбонато-тетраммин-кобальти-ионом. С а й т о, Л а з а р** (Sur l'absence d'effet isotopique dans la réaction d'échange entre l'ion carbonate et l'ion complexe cobalti-carbonato-tétrammine. S a i t o E., L a z a r d B.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 3, 218—227 (франц.)

Р-ция между ионами CO_3^{2-} и комплексным ионом $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ исследована с помощью C^{13} и C^{14} и с применением разных препаратов комплексного иона. Показано, что в этой р-ции нет изотопного эффекта. Обнаруженный ранее (Stranks D. R., Harris G. M., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 257) изотопный эффект является, по мнению авторов, кажущимся и может зависеть от наличия в комплексном ионе примесей, не обменивающихся на ион CO_3^{2-}. В. Розенгарт

428. **Исследование изотопного эффекта при конденсации *о*-бензоилбензойной кислоты-карбоксил-C^{14} в антрахинон-9-C^{14}. Р о п п** (Examination of the isotope effect in the condensation of *o*-benzoylbenzoic acid-carboxyl-C^{14} to anthraquinone-9-C^{14}. R o p p G u s A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2196 (англ.)

Найденный ранее (РЖХим, 1955, 42614) отрицательный кинетич. изотопный эффект при конденсации *о*-бензоилбензойной к-ты с C^{14} в карбоксиле (**I**) в антрахинон с C^{14} в положении 9 объясняется методич. ошибкой: примесью *о*-бензилбензойной к-ты с C^{14} в карбоксиле, окислением которой был получен **I**. Тщательное исследование дало нормальный эффект $k_{12}/k_{14} = 1,03 - 1,04$ при 80° А. Бродский

429. **Физико-химические исследования аминобензойных кислот и их производных. Сообщение I. Термодинамические константы диссоциации пара- и ортоаминобензойных и парааминосалициловой кислот. Сообщение II. Кинетика декарбоксилирования парааминосалициловой кислоты. Л и к у о р и, Р и п а м о н т и** (Ricerche chimico-fisiche sugli acidi amminobenzoici e derivati. Nota I. Costanti termodinamiche di dissociazione degli acidi p-ammino-benzoнio, o-ammino-benzoico e p-ammino-salicilico. Nota II. Cinetica di decarbossi lazione dell' acido p-ammino salicilico. L i q u o r i A. M., R i p a m o n t i A.), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 5-6, 578—588, 589—606 (итал.)

I. Спектрофотометрически определены константы диссоциации аминной и карбоксильной групп орто- и парааминобензойных и парааминосалициловой кислот. Путем сравнения полученных констант определены для названных в-в относительные влияния сопряжения карбоксильной и аминной групп с бензольным кольцом на степень ионизации и обсуждена роль в ней внутримолекулярной водородной связи.

II. Кинетика декарбоксилирования парааминосалициловой к-ты исследовалась путем измерений скоростей этой р-ции в различных р-рителях (циклогексанол, метакрезол, резорцин,) при разных pH (0,5—4) и различных т-рах (25—97°). В буферной среде р-ция подчиняется ур-нию 1-го порядка, в то время как в среде органич. р-рителей наблюдаются отклонения от 1-го порядка. Это приписывается изменению pH среды в процессе декарбоксилирования. Кривые констант скоростей, измеренных при разных pH, имеют максимум при значениях pH, находящихся между pK_1 и pK_2(pK_1 — показатель диссоциации аминной группы, pK_2— карбоксильной группы). Таким образом, нейтр. молекула по сравнению с ионами отличается наибольшей скоростью декарбоксилирования. Г. Левина

430. **Кислотный катализ изомеризации 5α, 6β-дибромхолестана. К у о р т, У э й с ф е л д** (Acid catalysis in the isomerization of 5α, 6β-dibromocholestane. K w a r t Harold, W e i s f e l d Lewis B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 635—639 (англ.)

Кинетика изомеризации 5α, 6β-дибромхолестана 5β, 6α-конфигурацию изучалась в р-ре C_6H_6 при 44° с помощью поляриметра. Обнаружен общий кислотный катализ в присутствии к-т уксусной, бензойной, салициловой, хлор-,дихлор- и трихлоруксусной, а также фенолов: *п*-крезола, фенола, *п*-хлорфенола и *о*-хлорфенола. Общий основной катализ отсутствует (опыты с добавками ацетона пипиридиния). Данные по катализу карбоновыми к-тами хорошо согласуются с законом Брёнстеда. Порядок каталитич. р-ции с карбоновыми к-тами приближается к 1, с фенольными к-тами — к 2. Авторы предполагают, что к-та может участвовать в стадии, лимитирующей скорость р-ции, что в акте кислотного катализа участвуют две молекулы к-ты.

Это подтверждается первым порядком р-ции по карбоновым к-там, которые димеризованы в р-ре C_6H_6, а также тем фактом, что смесь фенола и *о*-хлорфенола обладает в ~6 раз большим каталитич. эффектом, чем каждый реагент в отдельности. А. Ревзин

431. **Катализ электролитами. I. Мутаротация глюкозы в пиридине. Истэм, Блэккалл, Латремуй. II. Мутаротация тетраметилглюкозы в нитрометане. Блэккалл, Истэм** (Electrolyte catalysis. I. The mutarotation of glucose in pyridine. Eastham A. M., Blackall E. L., Latremouille G. A. II. The mutarotation of tetramethylglucose in nitromethane. Blackall E. L., Eastham A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2182—2184; 2184—2187 (англ.)

I. Поляриметрически исследована скорость мутаротации (М) 2,3,4,6-тетраметил-*α*-*d*-глюкозы (**I**) и 2,3,4,6-тетраацетил-β-*d*-глюкозы (**II**) в безводн. пиридине в присутствии различных электролитов (Э) при 25°. В отсутствие Э мономолекулярная М протекает с уд. скоростью k_1 (мин.$^{-1}$), равной в случае **I** ~ 0,0001, **II** 0,0019; константа скорости k_2 (*л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) бимолекулярной М (катализ молекулами глюкозы) составляет: **I** 0,003, **II** 0,0108. При добавлении Э в пределах 0,02—0,08 *M* значения k_1 линейно возрастают при сохранении постоянства k_2. По эффективности действия катионы располагаются в следующий ряд: $Li^+ > Na^+ > C_5H_5NH^+ > Ag^+$; анионы: $ClO_4^- = J^- > Br^- >$ пикрат-ион $> NO_3^- > Cl^-$. М **I** более чувствительна к действию к-т, чем М **II**, что объясняется низким значением k_1 для **I**.

II. Исследовано влияние карбоксильных к-т и некоторых оснований на мутаротацию (М) 2,3,4,6-тетраметил-*α*-*d*-глюкозы в р-ре нитрометана при 25°. Константы скорости *k* линейно возрастают с ростом конц-ии к-ты. Для салициловой, *n*-нитробензойной, ацетилсалициловой, бензойной, коричной, уксусной и лауриновой к-т справедливо ур-ние Бренстеда при $\alpha = 0{,}5$; 2,4-динитрофенол и пентахлорфенол проявляют более низкую каталитич. активность (КА), чем ожидаемая по ур-нию. При катализе HCl скорость р-ции слишком велика для измерений ($k \approx 100$ *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$). В присутствии различных органич. солей тетраметиламмония (**III**) значения *k* возрастают пропорционально конц-ии соли, влияние соли тем больше, чем больше основность аниона, и достигает максимума в случае окиси **III**. Пиридин (**IV**) обладает низкой КА. Смесь **IV** и $NaClO_4$ обладает большей КА, чем каждый из компонентов в отдельности. Соли **IV** являются слабыми катализаторами. Предполагается, что в случае к-т катализирует недиссоциированная молекула к-ты. Переходное состояние представляется в виде циклич. комплекса, в котором осуществляется перенос протона без участия ионов. В случае нейтр. электролитов предполагается аналогичная схема активного комплекса с участием молекулы электролита и основания р-рителя. В случае солей **III** функции основания и электролита выполняются молекулой соли. И. Моисеев

432. **Кинетика и механизм растворения алюмомагнезиальной шпинели, форстерита и хромита в растворе едкого натра. Куколев Г. В., Симхович З. И.**, Ж. прикл. хим., 1955, **28**, № 4, 353—362

Измельченные форстерит, алюмомагнезиальная шпинель, обожженный хромит и форстерито-шпинельная связка кипятились с 35%-ным х. ч. NaOH в колбе из красной меди на песчаной бане с т-рой поверхности 200°. Кривая растворения в первом приближении представляет собой семейство парабол, подчиняющееся общему ур-нию $x^2 = kz + b$ (*x*—кол-во растворенного в-ва, *z* — время, *k*, *b* — параметры). Для установления состава продуктов гидратации, происходящей при воздействии NaOH, изучался процесс дегидратации форстерита и шпинели. Шпинель подвергалась также хим. анализу до и после кипячения в щел. р-ре. На основании сходства полученных эксперим. кривых и кривых Гребенщикова делается предположение об общности характера процессов, протекающих при воздействии воды на стекло и щел. р-ра на форстерит и шпинель. Физ.-хим. процесс, протекающий при воздействии водн. р-ра NaOH на основные структурные составляющие щелочеустойчивой фильтрующей керамики, состоит в образовании защитной пленки из окиси и гидроокиси Mg на зернах форстерита и шпинели. Приближенно рассчитана толщина защитной пленки. Распространение теории Гребенщикова на поведение в щел. р-рах ряда минералов, горных пород и керамич. материалов, содержащих MgO, дает возможность предвидеть щелочеустойчивость других соединений по растворимости гидроокисей металлов, входящих в состав этих соединений. В. Пикаева

433. **Распределение молекул CO по энергиям в пламенах смесей CO-O_2. Силверман** (Energy distribution of CO molecules in CO—O_2 flames. Silverman Shirleigh), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 51—56 (англ.)

По вероятностям переходов и интенсивностям полос испускания CO в области 4300 *см*$^{-1}$ определены вращательная (ВТ) и колебательная (КТ) т-ры. КТ приблизительно совпадает с т-рой, вычисленной термохимически (ТТ). В более холодной части пламени (вблизи сопла) существует равновесие и равнораспределение энергии между колебательными и вращательными состояниями. В более горячей части ВТ на сотни градусов выше ТТ; здесь или отсутствует равнораспределение или же не выполняется распределение Больцмана для вращательных состояний (перенаселение уровней с большими J), т. е. понятие о ВТ не имеет смысла. Возможное объяснение этого результата заключается в том, что часть молекул CO образуется путем диссоциации CO_2 и обладает избыточной энергией; число столкновений этих возбужденных молекул может быть достаточным, чтобы обеспечить избыток вращательной энергии. Р. Васильев

434. **Подавление воспламенения метано-воздушных смесей тонкоизмельченными пылями. Долан, Демпстер** (The suppression of methane-air ignitions by fine powders. Dolan J. E., Dempster P. B.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 9, 510—517 (англ.)

Исследовалось влияние тонкоизмельченных пылей на воспламенение от искры метано-воздушных смесей. По весовой конц-ии пыли и среднему размеру частиц определялась уд. поверхность (УП) в *см*^{2}/*см*^{3} газа, при которой не возникает пламя — точка подавления; и при которой становится возможным распространение пламени — точка гашения. Выбрав величину УП в качестве критерия эффективности пыли, определены УП для 19 солей, из которых наиболее эффективными оказались галоидные соли щел. металлов, в следующем порядке убывающей эффективности: $KF > KJ > KaCl > NaCl$. Тушащее действие пылей объясняется охлаждением пламени до крит. т-ры распространения пламени $< 1400°$. А. Соколик

435. **Распространение пламени с малой скоростью при истечении газа. Эрнст** (Propagation a faible vitesse d'une flamme dans un écoulement compressible. Ernst G.) Techn. et sci., aéronaut, 1955, № 1, 1—12 (франц.)

Теоретический расчет применительно к реактивной камере. А. Соколик

436. **Проблемы сгорания в прямоточных камерах. Лонгуэлл** (Combustion problems in ramjets. Longwell J. P.), 5th Sympos. (Internat.), Com-

bust. 1954, New York, Reihold Publ. Corp., 1955, 48—56 (англ.)
Обзор. Библ. 22 назв. Э. Б.

437. Реакции в свободных турбулентных струях— турбулентно-диффузионные пламена. Барон (Reactions in turbulent free jets the turbulent diffusion flame. Baron Thomas), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 2, 73—76 (англ.)
Теоретический расчет. А. Соколик

438. О мгновенном измерении температур светящихся пламен. Монно (Contribution à la mesure instantanée des températures des flammes éclairantes. Monnot George), Ann. Univ. Paris, 1953, **23**, № **1**, 150—151 (франц.)

439. Некоторые соображения о реакционной способности твердых тел. Хедвалль (Some aspects of the importance of knowledge about the reactivity of solids. Hedvall J. Arvid), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, A52—A55 (англ.)
Обсуждается влияние электрич., магнитных и фотохим. свойств твердых тел, а также нарушений кристаллич. решетки и присутствия примесей на их реакционную способность; описаны новые физ.-хим. методы исследования в этой области. О. Крылов

440. Скорость реакции в твердой фазе в смесях двуокиси титана с карбонатом натрия или бария. Крепац, Готтарди (Velocità di reazione in fase solida nei sistemi fra biossido di titanio e carbonato sodico o baritico. Crepaz Enrico, Gottardi Vittorio), Atti Ist veneto sci., lettere ed arti. Cl. sci. mat. e natur., 1954—1955 (1955), **113**, 69—84 (итал.)
При 807—908° изучены р-ции, происходящие в хорошо перемешанных смесях порошков TiO_2 (рутила) с Na_2CO_3 (в соотношениях 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1) или с $BaCO_3$ (в соотношениях 2 : 1; 4 : 1; 10 : 1; 20 : 1), спрессованных в таблетки весом ~2 *г*. Скорость разложения карбонатов и образования титанатов Na и Ba определялась по выделению CO_2. Вычисленные с помощью ф-лы Яндера константы скоростей р-ций экспоненциально зависят от т-ры. Энергии активации в смеси TiO_2 с Na_2CO_3 44300±100 *кал/моль*, в смеси TiO_2 с $BaCO_3$ 62 500±100 *кал/моль*. А. Шехтер

441. Получение активных твердых тел термическим разложением. Часть VII. Прокаливание а) свободной от ионов и б) загрязненной сульфатом, осажденной гидроокиси алюминия. Грегг, Уитли (The preparation of active solids by thermal decomposition, Part VII. The calcination of (a) ion-free and (b) sulphate — contaminated, precipitated alumina hydrates. Gregg S. J., Wheatley K. H.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3804—3808 (англ.)
Изучены плотность, уд. поверхность *S* (по адсорбции N_2 при —183°) и рентгенографич. структура продуктов прокаливания двух образцов гидратированной Al_2O_3: (I), полученной гидролизом $Al(OC_2H_5)_3$, и (II), полученной осаждением аммиаком р-ра сульфата Al и содержащей 0,32% SO_4^{2-}. Исходный образец I содержит около 50% байерита и 50% бемита. С ростом т-ры прокаливания (ТП) до 300° происходит значительная потеря адсорбированной и части гидратной воды из I и увеличение *S* от 181 до 269 *м²/г*. С ростом ТП от 300 до 1100° происходит непрерывное падение *S* и дальнейшая дегидратация I с образованием γ-Al_2O_3, а при 1100° α-Al_2O_3. Образец II состоит в основном из байерита. С ростом ТП до 300° происходит увеличение *S* от 36 до 386 *м²/г*. Основное кол-во H_2O теряется из II при 300—400° с образованием γ-Al_2O_3. С дальнейшим ростом ТП происходит падение *S*, более быстро, чем у образца I. При 800° начинается уменьшение % SO^{2-}_4 в образце II. Предположено, что ионы SO^{2-}_4 оказывают косвенное влияние на структуру активной Al_2O_3, действуя как коагулянты исходной гидроокиси. Часть VI см. РЖХим, 1956, 77631. О. Крылов

442. О дискуссии «Реакции в твердых фазах».—, Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 129—142 (рез. казах.)
Изложение выступлений на дискуссии, проведенной в Ин-те огнеупоров и стройматериалов АН КазССР. А. Шехтер

443. Стабилизация карбидов металлов металлоидами. Подгурский (Stabilization of metal carbides by nonmetallic elements. Podgurski Harry H.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1954, **58**, Art 6, 959—970 (англ.)
См. РЖФиз, 1955, 13932.

444. Изучение окисления сульфида железа. Вада, Сираиси, Нива (Studies on the oxidation of ferrous sulfide. Wada Tsuguyasu, Shiraishi Yutaka, Niwa Kichizo.), Bull. Chem Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 100—104 (англ.)
Весовым методом при помощи пружинных весов изучена кинетика окисления FeS воздухом при 504—700°. После имеющего место в первые минуты небольшого увеличения веса (~1,0—1,8%) наблюдается падение веса, связанное с выделением SO_2. Выше 600° р-ция протекает полностью до образования Fe_2O_3 и SO_2 и скорость ее не зависит от т-ры Ниже 600° скорость р-ции пропорциональна весу FeS. По мнению авторов, выше 600° скорость процесса определяется диффузией в газовой фазе, а ниже 600° — диффузией через образец FeS. В начальной стадии рентгенографически обнаружено сжатие решетки FeS и образование Fe_3O_4 предположительно по р-ции $FeS + 2/3\ x\ O_2 = Fe_{1-x}S + x/3\ Fe_3O_4$ с одновременным образованием свободных катионных узлов в решетке FeS. О. Крылов

445. К вопросу о структуре тонких окисных пленок на монокристаллических пленках железа. Хазе (Zur Struktur dünner Oxydschichten auf einkristallinen Eisenschichten. Haase Oswald), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 46—54 (нем.)
Электронографическим методом изучены структуры монокристаллич. Fe-пленок, нанесенных испарением в вакууме на нагретые до 350° пластинки LiF, и исследовано окисление этих пленок при давл. 10^{-5}—1 *мм* рт. ст. и т-рах от комнатной и выше. При окислении образуется монокристаллич. пленка шпинели Fe_3O_4, ориентированная под углом 45° к поверхности Fe, так что плоскости (001) Fe_3O_4 и LiF параллельны плоскости (001) Fe, а направления [100] в шпинели и LiF параллельны направлению— [110] в Fe В интерференционной картине обнаружены запрещенные отражения и тройные точки, появление которых автор объясняет многократным рассеиванием или образованием двойников Fe_3O_4. При нагревании до 350° при 10^{-5} *мм* рт. ст. пленка Fe_3O_4 толщиной ~100 A, переходит в FeO без изменения ориентации. В компактном материале такие превращения происходят при 570° В очень тонких слоях окиси (~10A), полученных при 200°, наблюдаются отклонения от структуры шпинели.
О. Крылов

446. Скорости окисления отдельных плоскостей монокристалла меди, определенные с помощью эллиптически поляризованного света. Янг, Качкарт, Гуотми (The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light. Young Fred W., Jr, Cathcart John V., Gwathmey Allan T.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 2, 145—152 (англ.; рез. франц., нем.)

447. О каталитических и электрических свойствах полупроводников. I. Основные сведения; применение уравнения Еловича. Декрю, Зусс (Etudes sur,

les propriétés catalytiques et électriques des semiconducteurs. I. Données générales, application de l'équation d'Elovich. Decrue Jean, Susz Bernard), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 619—636 (франц.)

Изучена адсорбция H_2 на промышленных катализаторах 2 $ZnO \cdot Cr_2O_3$ при давл. 190—760 *мм* рт. ст. и т-рах 0°—132° и на WS_2 при давл. 190—760 *мм* рт. ст. и т-рах 0°—184°. При повышении т-ры при постоянном давлении наблюдается увеличение скорости десорбции с последующим ее снижением, а при понижении т-ры — аналогичное увеличение скорости адсорбции. Эти изменения объяснены неоднородностью поверхности, как в аналогичных опытах Тэйлора и Лиэнга (Taylor H. S., Liang S. C., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1306). Кинетика адсорбции при постоянном давлении описывается ур-нием, названным авторами «ур-нием Еловича»: $dq/dt = a \exp(-\alpha q)$, где q — адсорбированное кол-во, t — время, a и α — константы (Зельдович Я. Б., Acta physicochim. URSS, 1934, **1**, 449; Рогинский С. З., Зельдович Я. Б., Acta physicochim. URSS, 1935, **1**, 554, 595). Константы ур-ния, вычисленные как алгебраически, так и графич. методом Тэйлора и Тона, изменяются с изменением т-ры и давления в большинстве случаев так же, как в работе Тэйлора и Тона (Taylor H. A., Thon N., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4169). Наблюдаемая энергия активации адсорбции H_2 на $2ZnO \cdot Cr_2O_3$ ~10—15 *ккал/моль*, на WS_2 ~8—12 *ккал/моль*. О. Крылов

448. **Применение изотопов в катализе. Крылов О. В.,** Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 128—130

Изложение докладов, прочитанных на первом Всес. совещании по применению изотопов в катализе, проведенном в Ин-те физ. химии АН СССР в Москве 31 марта — 5 апреля 1956 г. А. Шехтер

449. **О каталитическом разложении перекиси водорода на металлической платине. Гериш ер, Гериш ер** (Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an metallischen Platin. Gerischer Renate, Gerischer Heinz), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 3/4, 178—200 (нем.)

На основании результатов электрохим. измерений и кинетич. исследований сделан вывод, что при каталитич. разложении H_2O_2 действие Pt обусловлено переходом электронов между металлом и H_2O_2. Авторы предполагают, что наряду с р-циями $HO_2^- \rightarrow HO_2 + e_M^-$, $H_2O_2 + e_M^- \rightarrow OH + OH^-$ и $OH + e_M^- \rightarrow OH^-$, где e_M^- — электрон металла. (Weiss J., Trans. Faraday Soc,, 1935, **31**, 1547), параллельно протекают р-ции $H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H^+ + e_M^-$; $H_2O_2 + H^+ + e_M^- \rightarrow OH + H_2O$ и $OH + H^+ + e_M^- \rightarrow H_2O$. Образующиеся при этом радикалы OH и HO_2 остаются связанными с поверхностью металла и при $pH < 5{,}5$ в основном превращаются в OH^- и O_2 в результате вторичных электрохим. р-ций. При $pH > 6$ основным источником выделения O_2 становится цепная р-ция разложения H_2O_2 с участием OH- и HO_2-радикалов. Высказано предположение о наличии на Pt в условиях изученной р-ции поверхностного окисла. М. Сахаров

450. **О действии малых добавок окислов азота при окислении метана в присутствии платинового катализатора. Высоцкий З. З., Поляков М. В.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 180—185

С помощью дифференциальной термопары изучено окисление CH_4 воздухом в присутствии окислов азота при 555° в цилиндрич. реакционном сосуде, покрытом Pt, при 15% CH_4 в смеси. Предварительная промывка реактора смесью окислов азота с воздухом повышает максим. разогрев (ΔT (макс.)) и уменьшает время его достижения. При давлениях смеси 0—400 *мм* рт. ст. ΔT (макс.) пропорционален проценту окислов азота в смеси (0,13—0,68%). С ростом давления выше 400 *мм* рт. ст. при 0,68% окислов азота в смеси ΔT (макс.) начинает падать. При этих давлениях в присутствии окислов азота ΔT (макс.) уменьшается. Авторы считают, что окислы азота, добавляемые в небольших кол-вах, ускоряют гомог. стадию окисления CH_4, участвуя в первичной гетерог. стадии зарождения объемных цепей на поверхности Pt. О. Крылов

451. **Об инициировании реакции окисления метана твердой поверхностью. Корниенко Т. П., Поляков М. В.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 186—189

Методом раздельного калориметрирования (Богоявленская Л. М., Ковальский А. А., Ж. физ. химии, 1946, **20**, 1325) с трехспайной термопарой изучено окисление CH_4 воздухом в цилиндрич. реакторе, стенки которого покрыты $Mg_3(PO_4)_2$, при 500—600°, давлении смеси 400—500 *мм* рт. ст. и содержании CH_4 в смеси 15%. Добавка 0,2% окислов азота вызывает возрастание разогрева в центре сосуда, а, следовательно, и интенсивности гомог. р-ции окисления CH_4. Каталитич. действие добавки 1% газообразного HCl менее сильное. При длительной работе в сосуде, стенки которого покрыты $Mg_3(PO_4)_2$, в присутствии газообразного HCl достигается стационарное состояние, характеризующееся очень малым разогревом; выход CH_2O падает от 0,5 до 0,1%, разогрева поверхности сосуда не наблюдается. Авторы объясняют падение скорости р-ции в этом случае образованием $MgCl_2$, снижающим интенсивность инициирования цепей поверхностью. Приведены также данные по разогреву поверхности при окислении CH_4 в сосуде с покрытием из Ag. О. Крылов

452. **Кинетика каталитического окисления этилена на серебре. Андрианова Т. И., Тодес О. М.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 522—531 (рез. англ.)

Изучена кинетика окисления C_2H_4 (**I**) и C_2H_4O (**II**) воздухом и азотно-кислородными смесями на двух Ag-катализаторах при т-рах 250—300°. Установлено, что окисление **II** до CO_2 и H_2O протекает медленно по кинетич. ур-нию $-dC_{C_2H_4O}/d\tau = 4 \cdot 10^5 \exp(-21\,000/RT) \cdot C_{C_2H_4O} \cdot C_{O_2}$, а окисление **I** в **II** идет сравнительно быстро, сопровождается диффузионными осложнениями и описывается кинетич. ур-нием $-dC_{C_2H_4}/d\tau = 100 \times \exp(-13\,000/RT) \cdot \sqrt{u} \cdot C_{O_2}$, где u — скорость потока. На основании соотношения скоростей окисления **I** и **II** и прохождения конц-ии **II** при окислении **I** до CO_2 через максимум авторами сделан вывод о протекании окисления **I** в две последовательные стадии с образованием **II** на 1-й стадии и CO_2 и H_2O из **II** на 2-й стадии р-ции. Проведен математич. анализ кинетики совместного протекания последовательных р-ций окисления **I** в **II** и **II** в CO_2. Закономерности для времени достижения и величины максим. конц-ии **II** в зависимости от состава исходного газа, т-ры и скорости потока, выведенные в предположении об указанной последовательности стадий окисления **I**, удовлетворительно подтверждены на опыте. М. Сахаров

453. **Влияние закалки и отжига при приготовлении плавленных железных катализаторов на их активность в реакции синтеза аммиака и на распределение окиси калия. Утида, Тодо** (Effects of quenching and annealing in manufacture of fused iron catalyst upon activity for ammonia synthesis and potash distribution. Uchida Hiroshi, Todo Naoyuki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 20—27 (англ.)

Железные катализаторы (К), содержащие (в %): Al_2O_3 5, K_2O 1 (К-I); Al_2O_3 4, K_2O 1, CaO 1 (К-II); Al_2O_3 3, K_2O 1, SiO_2 2 (К-III); Al_2O_3 3, K_2O 2,5, SiO_2 2,

CaO 1, MgO 1 (К-IV), подвергались после плавления нормальному охлаждению или закалке проточной водой, или отжигу при 1000° в течение 40 час. Наибольшую активность при синтезе NH_3 при давл. 100 *атм*, т-рах 300—500° и объемной скорости 5000 *час*$^{-1}$ проявил К-IV, наименьшую — К-III, причем активности после охлаждения и после закалки были одинаковые, а активность после отжига была значительно ниже, так же как и после нагревания при 650°. Уд. поверхность после восстановления максимальна у нормально охлажденных К и минимальна у отожженных; конц-ии $K_2O + CaO$ на поверхности почти всех К близки. Доля K_2O, нерастворимого в воде, максимальна в К-IV после закалки и минимальна в К-I после отжига; при растворении K_2O резко снижается его доля на поверхности. К-III и К-IV резко отличаются по микроструктуре от К-I и К-II, что, по мнению авторов, зависит от присутствия в них SiO_2. Отжиг изменяет микроструктуру в сторону увеличения размеров и однородности зерен, что обусловлено, по мнению авторов, образованием твердых р-ров промоторов или их соединений. С. Киперман

454. Влияние водяного пара на дегидрогенизацию этилбензола. Вагала, Якубичек (Funkce vodní páry při dehydrogenaci ethylbenzenu. Váhala Josef, Jakubiček Josef), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 11—22 (чеш.)

Изучено влияние паров H_2O на дегидрогенизацию этилбензола (I) с образованием стирола, проводившуюся на цинк-окисном катализаторе или на дробленом фарфоре при варьировании скорости струи I, т-ры р-ции 500—700°, а также соотношения скоростей подачи паров H_2O и I. Показано, что в присутствии паров H_2O каталитич. дегидрогенизация I при т-рах <600° замедляется, а при более высоких т-рах — ускоряется. Процессы дезалкилирования и крекинга в присутствии паров H_2O подавляются. Указано, что вследствие побочных р-ций не удалось экспериментально определить константу равновесия дегидрогенизации I. Miloš Ryba

455. Дегидрирование изопентановой фракции газового бензина. Мамедалиев Ю. Г., Далин М. А., Мамедов Т. И., Мә'рузәләр АзәрбССР элмләр академиясы, Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 1, 3—7 (рез. азерб.)

Показана возможность проводить на промышленном катализаторе марки К-5 дегидрирование изопентановой фракции с т. кип. 27—32°, выделенной из газового бензина. Опыты велись в струе с объемной скоростью 1,0 час$^{-1}$, при 520°. Среди жидких продуктов р-ции, полученных с общим выходом 81,5%, обнаружена смесь изопентанов, состоящая из 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2. Выход изопентанов составляет 19,5% на катализат. С. Киперман

456. Влияние ионов щелочных металлов на активность катализаторов крекинга. Данфорт, Мартин (The effect of alkali metal ions on the activity of cracking catalysts. Danforth Joseph D., Martin Dean F.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 422—424 (англ.)

Изучено влияние на активность катализаторов (К) при крекинге цетана при 485° предварительного введения LiOH, NaOH, KOH и CsOH в промышленный (К-I) и синтетический (К-II) алюмосиликатные К, содержащие 25% Al_2O_3, магниевосиликатный (К-III) с 31% MgO и в окисный боралюминиевый (К-IV) с 11,8% B_2O_3. В результате введения щелочей степень превращения, после резкого начального падения, линейно уменьшается с ростом конц-ии щелочей до ~1,2 *мг-экв* на 1 *г* К; при введении более высоких конц-ий щелочей степень превращения изменяется незначительно. Активность К падает тем сильнее, чем больше размеры ионов вводимых щел. металлов. К-III и К-IV более чувствительны к действию щелочей, чем К-I и К-II; после прокаливания К-I и К-II их активность снижается, но относительное падение активности за счет введения щелочей не изменяется. Авторы предполагают, что исчезновение части активных мест в К при прокаливании вызвано конденсацией групп >Al—OH с соседними гидроксильными группами, происходящей на определенной доле поверхности. О. Киперман

---

457 Д. Механизм реакций замещения различных комплексов трехвалентного кобальта. Бергман (Mechanism of substitution reactions of various cobalt (III) complexes. Bergman John Gregory. Doct. diss., Univ. Northwestern, 1955), Dissert Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1495 (англ.)

На примере соединений типа *транс*-[Co(AA$_2$) аминCl]Cl$_2$ (где AA — этилен- или пропилендиамин) установлено, что скорость гидролиза не зависит от размера аддента, находящегося в *транс*-положении к замещаемому адденду. На основании этого сделан вывод, что замещение идет путем предварительной диссоциации комплекса. На примере соединений [Coen$_2$XCl]Cl$_2$, где X — замещ. пиридины различной основности установлено, что скорость замещения несколько возрастает с ростом основности X. Скорость р-ции [Coen$_2$NO$_2$Cl]$^+$ (I) с NO_2^-, CNS^- и N_3^- не зависит от конц-ии замещающих ионов и равна скорости акватизации I. Это указывает, что замещение на эти ионы идет через промежуточную акватизацию. При р-ции *цис*-аквонитрокомплекса с NO_2^- образуется промежуточный *цис*-нитритонитрокомплекс, при р-ции *цис*-I с NO_2^- сразу образуется динитрокомплекс. Д. Кнорре

458 Д. Кинетика омыления эфиров изомерных замещенных янтарных кислот и аналогичных структур. Воглер (The kinetics of saponification of esters of isomeric substituted succinic acids and related structures. Vogler Carl Edward. Doct. diss., Univ. Nebraska, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2036 (англ.)

Кинетика омыления моно- и диметиловых эфиров *dl*- и *мезо*-2,3-диметилянтарных к-т и *транс*-1,2-циклопентандикарбоновой к-ты изучалась при трех т-рах и разной ионной силе р-ра. Автор предполагает, что основной причиной большей реакционной способности *dl*-к-ты по сравнению с *мезо*-к-той является расстояние между «центрами зарядов». *Транс*-1,2-циклопентандикарбоксилаты более реакционноспособны, чем изомерные 2,3-диметилсукцинаты. А. Ревзин

459 Д. Кинетика и механизм каталитического крекинга кумола. Гарвер (The kinetics and mechanism of the catalytic cracking of cumene. Garver John Cormany. Doct. diss., Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2497 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 498, 754—756, 763, 765, 767, 774, 779, 792, 1143, 1144. Кинетика и механизмы р-ций 333, 384, 462, 464—467, 472, 485, 490, 525, 530, 531, 535, 759, 764, 768—773, 775, 777, 781—783, 786, 789, 793, 835, 836, 1139, 1141, 1145, 1148, 1151—1153, 1157, 1159. Гетерогенный неорганич. катализ 1420, 1428; Адсорбция 567. Катализаторы 356, 891, 1168, 1440—1442, 1898, 1928, 1930, 1937, 1946, 1966, 1974—1978, 1981—1985, 1988, 1999, 2000, 2007, 2010, 2013, 3266. Др. вопр. 1339

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

460. К вопросу о фотохимии озона; спектральная область, активная для получения озона. Бринер, Мюнцхубер (Contributions á la photochimie de l'ozone; le demaine spectral actif dans la production de l'ozone. Briner Émile, Münzhuber Albert), C. r. Acad. sci., 1956, **242,** № 5, 590—593 (франц.)

Путем воздействия на газообразный и жидкий O_2 светом Hg-лампы с применением спец. фильтров показано, что р-цию образования O_3 вызывает излучение с λ 1750—2100 А. Если приняты меры к устранению сильного поглощения более коротких волн окружающей средой, то в образовании O_3 начинают активно участвовать и более короткие длины волн, причем поглощение становится настолько сильным, что оно оказывается эффективным даже в случае сильно разреженного газа. Д. Кнорре

461. Обнаружение свободных радикалов при высокоинтенсивном фотолизе азида водорода. Траш (The detection of free radicals in the high intensity photolysis of hydrogen azide. Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235,** № 1200, 143—147 (англ.)

Используя технику импульсного фотолиза (РЖХим, 1953, 1478), автор исследовал изменения в спектрах HN_3 и DN_3, происходящие при действии световых вспышек мощн. 1120 *дж* и продолжительностью 100 μ сек. Разбавляющим газом служили CO_2, N_2 или H_2. В спектре HN_3 возникает сложная слегка диффузная система в области 36 702—38 470 *см*$^{-1}$. Замена HN_3 на DN_3 не приводит к заметному смещению спектра. Система значительно интенсивнее полос NH и NH_2 и заметна через 2 мсек. после вспышки. Предположено, что образуется N_3 по р-циям: $HN_3 + h\nu \rightarrow HN + N_2$, $HN + HN_3 \rightarrow NH_2 + N_3$, $NH_2 + HN_3 \rightarrow NH_3 + N_3$. Скорость исчезновения спектра, приписываемого N_3, описывается р-цией 2-го порядка $2N_3 = 3N_2$. И. Верещинский

462. Фотосенсибилизированный ртутью распад окиси этилена. Цветанович (Mercury photosensitized decomposition of ethylene oxide. Cvetanovic R. J.), Canad. J. Chem., 1955, **33,** № 11, 1684—1695 (англ.)

Продуктами фотосенсибилизированного Hg распада окиси этилена (I) при комнатной т-ре являются CO, H_2, альдегиды (в основном CH_3CHO и его высшие гомологи), CH_4, C_2H_6, C_3H_8, в небольшом кол-ве CH_2CO. Добавки C_2H_4 и бутилена-1 сильно ингибируют выход альдегидов. Этилен увеличивает выход C_3H_8 и CH_2CO. Бутилен-1, напротив, почти полностью ингибирует образование C_3H_8, но индуцирует образование C_2H_4 и высших парафинов (до октена). При совместном разложении C_2H_4O и C_2D_4O наряду с H_2 и D_2 образуется HD. В продуктах распада смеси $C_2H_4O + C_2D_4O$, ингибированном C_2H_4, HD практически отсутствует, а кол-во D_2 и H_2 уменьшается до некоторого предела. Основным первичным актом, по мнению авторов, является распад возбужденной молекулы I на CH_3 и HCO, причем далее HCO дает H и CO. Добавки олефинов связывают атомы H, а алкильные радикалы частично связывают HCO, образуя высшие альдегиды и CH_3, образуя парафины. Кроме того, необходимо допустить наличие менее значительного молекулярного распада I на H_2 и кетен и, возможно, распада I на радикал C_2H_3O и атом H. А. Чайкин

463. Изотопные эффекты и дезактивация при соударении при распаде этилена, фотосенсибилизированном ртутью. Каллир, Цветанович (Isotopic effects and collisional deactivation in the mercury photosensitized decomposition of ethylene. Callear A. B., Cvetanovic R. J.), J. Chem. Phys., 1956, **24,** № 4, 873—878 (англ.)

В развитие предыдущего исследования (РЖХим, 1956, 61103) изучен фотосенсибилизированный распад C_2H_4, C_2D_4 и *цис*-$C_2D_2H_2$ при комнатной т-ре. Продукты р-ции определялись масс-спектрометрически и ИК-спектрофотометрически. Отношения кол-в D_2, HD и H_2, образующихся при распаде *цис*-$C_2D_2H_2$, равны 1 : 6 : 2. Отклонение от статистич. распределения указывает на то, что вероятности отщепления водорода согласно р-ции $C_2H_4^{*} \rightarrow C_2H_2 + H_2$ для указанных разновидностей относятся как 1 : 1,5 : 2. Скорость образования *R* водорода зависит от давления этилена *P* согласно ур-нию $1/R^{1/2} = A(1+BP)$ (*A* и *B* — константы). При дезактивации возбужденных молекул *цис*-$C_2D_2H_2$ образуется не только *транс*-, но и *анти*-форма. Х. Багдасарьян

464. Реакции свободного метиленового радикала; фотолиз кетена в присутствии других газов. Чанмьюгам, Бертон (Reactions of free methylene: photolysis of ketene in presence of other gases. Chanmugam J., Burton Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 3, 509—519 (англ.)

В интервале т-р 27—412° изучен фотолиз чистого кетена (I) с добавками H_2, D_2, CD_4 и CH_3COCH_3. Продукты фотолиза (ПФ) анализировались масс-спектрометрически. При фотолизе смесей I: H_2 : D_2 = 2 : 1 : 1 обнаружено появление CH_4 и CH_2D_2 уже при 27° (причем выход CH_4 в ~1,5 раза больше выхода CH_2D_2), в то время как образование CH_3D начинается лишь при более высоких т-рах. Поскольку при электроразряде в смесях $CH_4 + D_2$ (РЖХим, 1955, 23374) образуется CH_2D_2 при полном отсутствии CH_3D авторы считают, что в зоне разряда эффективная т-ра достаточно низка. Образование CH_4 и CH_2D_2 приписывается элементарным р-циям $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$ и $CH_2 + D_2 \rightarrow CH_2D_2$, протекающим с энергиями активации (E), близкими к нулю. Выход C_2H_2 при фотолизе смесей I + CH_3COCH_3 оказался значительно ниже, чем выход, рассчитанный без учета взаимодействия реагентов и ПФ, что служит доводом против р-ции между CH_2 и CH_3 с образованием C_2H_2. По температурной зависимости выхода ПФ вычислена разность $E_1 - 1/2\, E_2$ для элементарных процессов $CH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2COCH_3$ (1) и $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ (2), равная 9,8±0,4 *ккал/моль*, и отношение предэкспонентов $a_1/a_2^{1/2} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$. При фотолизе смесей I + CD_4 при т-ре 27° обнаружен CH_2D_2, тогда как CH_3D появляется лишь при более высоких т-рах. Это подтверждает возможность протекания р-ции $CH_2 + CD_4 \rightarrow CH_2D_2 + CD_2$ в один акт. Показано, что во всех случаях C_2H_6 при комнатной т-ре образуется не только за счет рекомбинации радикалов CH_3, но и другими путями. Установлено, что возбужденные радикалы CH_2 при фотолизе I практически не играют роли. Г. Королев

465. Диффузионная кинетика: фотолиз *азо-бис*-нитрила изомасляной кислоты. Рой, Наш, Вильямс, Хамилл (Diffusion kinetics: the photolysis of azo-bis-isobutyronitrile. Roy J.-C., Nash J. R., Williams R. R., Jr, Hamill W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 3, 519—521 (англ.)

Скорость термич. распада *азо-бис*-нитрила изомасляной к-ты (I) не зависит от присутствия J_2 (0,1 *M*). Константа скорости при 80° равна (1,50—1,55)·10^{-4}сек$^{-1}$. Выход органич. иодида (RJ) равен ~0,6, независимо от конц-ии J_2 (0,02—0,15 *M*). При фотораспаде I в присутствии J_2 логарифм квантового выхода RJ линейно зависит от $[J_2]^{1/2}$. Полученный результат объясняется конкуренцией рекомбинации радикалов пары и р-ции

радикалов пары с J_2 (РЖХим, 1956, 42653; 1956, 57533. При термич. распаде ~40% молекул I не образуют радикалов. Х. Багдасарьян

466. Фотохимическое поведение некоторых *о*-нитростильбенов. Сплиттер, Калвин (The photochemical behavior of some *o*-nitrostilbenes. Splitter Janet S., Calvin Melvin), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1086—1115 (англ.)

При облучении УФ-светом (λ 365 *мμ*) бензольных р-ров о-нитростильбенов (I), содержащих электронодонорную группу R′, образуются изатогены (II) и ряд других продуктов. *Цис*-изомеры I не образуются. Ниже указаны выходы II (в %) при различных заместителях: R′ = $N(CH_3)_2$, R″ = NO_2, R‴ = NO_2 38; R′ = $N(CH_3)_2$, R″ = NO_2, R‴ = H 44; R′ = $N(CH_3)_2$, R″ = H, R‴ = H 24; R′ = OH, R″ = NO_2, R‴ = H 40; R′ = OCH_3, R″ = NO_2, R‴ = H 22; R′ = $OCOCH_3$, R″ = NO_2, R‴ = H 3; R′ = Cl, R″ = NO_2 R‴ = NO_2 16; R′ = H, R″ = NO_2, R‴ = NO_2 16; R′ = H, R″ = H, R‴ = NO_2 6; R′ = R″ = R‴ = NO_2, соответствующий II не образуется. Квантовая эффективность разложения различных I составляет несколько процентов. Исследованы спектры поглощения исходных и образующихся продуктов в области 280—760 *мμ*. Р-ция протекает в две ступени: превращение I при поглощении света и последующая темновая термич. р-ция, в ходе которой образуются по крайней мере два промежуточных продукта. Предположено, что перегруппировка под действием света и образование обоих промежуточных продуктов происходит по ионному механизму, в то время как превращение второго промежуточного продукта в II происходит по радикальному механизму. И. Верещинский

467. Фотохимическое ускорение гидролиза нитрофенилфосфатов и нитрофенилсульфатов. Хавинга, Йонг, Дорст (Photochemical acceleration of the hydrolysis of nitrophenyl phosphates and nitrophenyl sulphates. Havinga E., Jongh R. O. de, Dorst W.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 4, 378—383 (англ.)

Нейтральные и щел. водн. р-ры *о*-, *м*- и *п*-изомеров нитрофенилфосфата (I) очень устойчивы в темноте, но быстро гидролизуются при освещении видимым или УФ-светом. В результате фотохим. р-ции, особенно отчетливо протекающей с *м*-изомером, образуются нитрофенол и фосфорная к-та. Скорость р-ции не зависит от pH в интервале 3—12, но сильно возрастает при больших значениях pH. Р-ция имеет нулевой порядок и не зависит от т-ры (25—40°). Приведен спектр поглощения $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ра *м*-изомера I. Гидролиз р-ров нитрофенилсульфатов протекает аналогично, но скорость р-ции гидролиза не увеличивается при больших значениях pH. Различия в скорости протекания р-ции фотохим. гидролиза *п*-, *о*- и *м*-изомеров нитрофенилсульфатов (0,024; 0,021 и 7,08) больше, чем для соответствующих изомеров I (0,21; 0,18 и 6,14). И. Верещинский

468. Некоторые вопросы фотокатализа. Красновский А. А., Пробл. кинетики и катализа, 1955, 8, 40—42

Краткое изложение результатов ранее опубликованных работ автора. А. Красновский

469. Фотосенсибилизированное хлорофиллом восстановление трифенилтетразолхлорида гидратом гидразина. Фудзимори (Chlorophyll-photosensitized reduction of triphenyltetrazolium chloride by hydrazine hydrate. Fujimori Eiji), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6495—6498 (англ.)

Гидрат гидразина (I) активирует флуоресценцию метанольного р-ра хлорофилла *a* и *b*. Спектр поглощения смещается в область коротких длин волн и имеет максимумы поглощения при 636 и 413 *мμ*, интенсивность сине-фиолетового максимума при этом возрастает. Р-ция имеет 1-й порядок относительно конц-ии хлорофилла. Зависимость интенсивности флуоресценции Φ от времени *t* выражается ур-нием $\Phi(\text{макс.}) - \Phi = (\Phi(\text{макс.}) - \Phi_0) \cdot \exp[-k(\mathrm{I})t]$, где Φ_0 и Φ (макс.), соответственно, начальная и конечная интенсивности флуоресценции, *k* — константа скорости р-ции. В ходе р-ции образуется соединение хлорофиллгидразин, растворимое в воде. Окислители трифенилтетразолхлорид (II) или производное флуоресцеина оксониевого типа эффективно тушат флуоресценцию хлорофилла, но тушение не сопровождается изменением спектра поглощения. Зависимость интенсивности флуоресценции от конц-ии II имеет положительное отклонение от ур-ния Штерна-Фольмера. В метанольном р-ре хлорофилла в присутствии воздуха II восстанавливается под действием I при освещении оранжево-красным светом быстрее, чем в темноте. И. Верещинский

470. Ионизация и диссоциация некоторых галоидопроизводных углеводородов под действием электронов различной энергии. Туницкий Н. Н., Куприянов С. Е., Тихомиров М. В. Сб. работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 223—240

Исследование процессов ионизации и диссоциации галоидопроизводных углеводородов производилось на масс-спектрометре МС-1, дополненном: 1) автоматич. разверткой спектра масс, 2) автоматич. регистрацией спектра масс и 3) системой напуска исследуемого в-ва в ионный источник. Сняты масс-спектры CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3Br, CH_3J при энергиях электронов 100 *эв*. Показано, что по мере увеличения числа атомов галоида в молекуле, максимум интенсивности ионных токов смещается от молекулярных ионов к ионам, образующимся отрывом одного атома, т. е. диссоциация начинает преобладать над ионизацией. Исследованы аномальные ионы и некоторые вторичные процессы при ионизации и диссоциации; обнаружено образование H_2X^+ в масс-спектрах некоторых галоидопроизводных метана. Исследована зависимость характера ионизации и диссоциации молекул CH_3J, $C_2H_2Cl_4$, CH_3Br и CH_3Cl от энергии электронов (до 1100 *эв*). Показано, что с увеличением энергии ионизирующих электронов масс-спектры обедняются осколочными ионами. Е. Франкевич

471. Химические аспекты разряда Гейгера — Мюллера. I. Счетчик этанол — аргон. Кайзер, Джонстон (Chemical aspects of the Geiger — Müller discharge. I. The ethanol-argon counter. Kiser Robert W., Johnston W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 707—709 (англ.)

Смесь 10 *мм* рт. ст. абс. этанола и 115,5 *мм* рт. ст аргона, заполняющая Г.— М.-счетчик, облучалась γ-лучами Co^{60}. Интенсивность облучения составляла $3 \cdot 10^4$ отсчетов за 1 мин., за 1 импульс образовывалось $(7{,}95 \pm 0{,}46) \cdot 10^8$ электронов. При масс-спектрометрич. анализе обнаружено образование CH_3OH, CO_2, C_2H_4, CH_4 и H_2O. Разложение этанола описывается р-цией 1-го порядка, константа разложения $8{,}55 \cdot 10^{-9}$ (на 1 импульс). Начальный выход разложения этанола составляет 359 молекул на 1 проходящий электрон, с возрастанием числа импульсов выход снижается. Значительная величина выхода разложения свидетельствует о том, что первичным механизмом являются электронные столкновения в газовой фазе. И. Верещинский

472. О диффузии радикалов около траекторий ионизирующих частиц в жидкостях. Маги (Schéma de

diffusion des radicaux autour des trajectoires des particules ionisantes dans les liquides. M a g e e J o h n L.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 7-8, 528—538 (франц.)

В облучаемой системе устанавливается средняя по всей системе конц-ия у вторичных продуктов (радикалов), на фоне которой вдоль траекторий возникает повышенная конц-ия, исчезающая вследствие рекомбинации, диффузии и р-ции с акцептором. Для конц-ии радикалов c справедливо ур-ние диффузии с учетом рекомбинации $\partial c/\partial t = D\Delta c - kc^2 - k_s c_s c$ (c_s — конц-ия акцептора), а для конц-ии радикалов фона $dy/dt = -ky^2 - k_s c_s y$. «Объем» траектории v изменяется со временем и зависит от энергии облучающих частиц. Для медленных частиц вдоль траектории возникает при ионизации вытянутое эллипсоидальное облако радикалов, для которого $v = 8\pi Dt\,[2\pi(z_0^2 + 4Dt)]^{1/2}$ с произвольной константой z_0. Для быстрых частиц вдоль траектории возникают несколько (n) центров, причем облака вокруг них сливаются через время t_1, принимая вытянутую форму. При этом $v = n\,[8\pi Dt]^{3/2}\,(t_0 < t < t_1)$; $v = 8\pi Dt\,[2\pi(n^2 - 1)\,4Dt_1 + 4Dt]^{1/2}\,(t > t_1)$. Для вычисления v необходима связь между n и t, которая получается экспериментально. Приводится зависимость t_1 от n для случая облучения электронами и протонами, а также зависимость v от t_1. Для случая малой фоновой конц-ии получена скорость р-ции акцептора с радикалами в функции от n и k_s и приведены соответствующие графики. При высоких конц-иях фона при малом $c - y$ возможно применение ф-л хим. кинетики для гомог. среды. Е. Никитин

473. **Выходы перекиси водорода в водных растворах, облученных рентгеновскими лучами. Чувствительный метод, основанный на хемилюминесценции гидразида. Мейнорд, Андерсон, Эванс, Розен** (Hydrogen peroxide yields in X-irradiated aqueous solutions. A sensitive method based on hydrazide chemiluminescence. M a y n e o r d W. V., A n d e r s o n W., E v a n s H. D., R o s e n D.), Radiation Res., 1955, **3**, № 4, 379—392 (англ.)

Разработана чувствительная методика измерения хемилюминесценции, возникающей при некоторых р-циях циклич. гидразидов (I). С помощью фотоумножителей измерялось общее кол-во квантов, испускаемых с момента смешения щел. р-ра I, содержащего $CuSO_4$, с р-ром H_2O_2. Общее кол-во света пропорционально конц-ии H_2O_2 в степени 1,7. Метод позволяет определить конц-ию H_2O_2, равную 0,005 *мг/мл* ($\sim 10^{-7}$ *M*), и тем самым оценить кол-во H_2O_2, образующейся в воде при облучении рентгеновскими лучами, начиная от интегральной дозы 100 рентген. Кол-во образующейся H_2O_2 (в *мг/мл*) при облучении рентгеновскими лучами (140 *кв*) для интегральной дозы 1000 рентген составляет в насыщ. воздухом чистой воде $0{,}060 \pm 0{,}003$; воде, насыщ. бензолом, $0{,}077 \pm 0{,}002$; 0,5 *M* р-рах NaCl $0{,}045 \pm 0{,}002$; KCl $0{,}036 \pm 0{,}002$; KBr $0{,}035 \pm 0{,}001$; KF $0{,}073 \pm 0{,}002$; в 0,003 н. нейтрализованном р-ре полиметакриловой к-ты $0{,}010 \pm 0{,}001$; в 0,1%-ном р-ре дезоксирибонуклеиновой к-ты О. И. Верещинский

474. **Индуцированное γ-лучами окисление аскорбиновой кислоты и иона двухвалентного железа. Барр, Кинг** (The γ-ray induced oxidation of ascorbic acid and ferrous ion. B a r r N. F., K i n g C. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 303—305 (англ.)

Исследовано окисление Fe^{2+} в 0,8 н. р-ре H_2SO_4 при действии γ-излучения Co^{60} (мощность дозы $2{,}9 \cdot 10^{21}$ и $1{,}2 \cdot 10^{22}$ *эв/л час*). Конц-ия Fe^{3+} определялась спектрофотометрически (3040А), кислород определялся полярографически. Отношение выходов Fe^{3+} в присутствии и в отсутствие O_2 составляет $1{,}89 \pm 0{,}04$. Отношение скоростей окисления Fe^{2+} к поглощению O_2 равно $4{,}15 \pm 0{,}1$. При облучении р-ров аскорбиновой к-ты (AH_2) различной конц-ии в 0,8 н. H_2SO_4 в присутствии 0,5 или 0,05 *M* $(COOH)_2$ радиационно-химический выход *G* разложения AH_2 составляет 7,8, поглощения кислорода 7,49 (принимая $G\,(Fe^{3+}) = 15{,}6$). Предложена схема механизма окисления AH_2: $AH_2 + OH \rightarrow H_2O + AH$; $AH_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + AH$; $AH + O_2 \rightarrow AHO_2$; $AHO_2 + AH \rightarrow 2A + H_2O_2$. И. Верещинский

475. **Действие ионизирующих излучений на каталазу. Боне-Мори, Патти** (Effets des rayonnements ionisants sur la catalase. B o n e t - M a u r y R., P a t t i F.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 9, 617—620 (франц.)

Изучалось действие рентгеновских лучей 0,9 А (10 000 рентген/мин) и γ-лучей Co^{60} на р-ры в фосфатном буфере при pH 7, каталазы технич. Armour (I), каталазы чистой кристаллич. Pabst (II) и каталазы Pabst, очищ. электрофорезом (III). Показано, что III инактивируется значительно труднее, чем I и II. В отсутствие растворенного O_2 степень инактивации I, II и III не изменяется. Во всех случаях наблюдается эффект последействия. УФ-спектры облученных I и II характеризуются уменьшением поглощения в области 4050 А и увеличением поглощения при 2750 А. Авторы предполагают, что в инактивации каталазы главную роль играют радикалы OH и O_2H. Т. Павловская

476. **Влияние иода на радиолиз бензола. Шулер** (Effect of iodine on the radiolysis of benzene. S c h u l e r R o b e r t H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 381—382 (англ.)

При радиолизе γ-лучами Co^{60} жидкого C_6H_6 радиационный выход H_2 и газообразных продуктов, содержащих 2 атома С, составляет 0,0378 и 0,0185. Добавка J_2 (0,02—0,2 *M*) в C_6H_6 несколько снижает выход газов. При конц-ии J_2 $\sim 0{,}2$ *M* выход H_2 снижается на 23%. Авторы считают, что незначительное влияние J_2 на выход H_2 указывает на образование H_2 сразу в молекулярном состоянии. Снижение выхода H_2 в присутствии J_2 связано, по мнению авторов, с передачей энергии от C_6H_6 к J_2. В. Кронгауз

477. **Кинетика гашения люминесценции в жидких сцинтилляторах. Фант, Непарко** (Kinetics of luminescence quenching in liquid scintillators. F u n t B. L i o n e l, N e p a r k o E d w a r d), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 267—269 (англ.)

Изучена зависимость люминесценции (Л) р-ров *п*-ди-2,5-фенилоксазолилбензола; фенилдифенилилоксадиазола-1,3,4; 2,5-дифенилоксазола, *п*-терфенила и 2-нафтил-5-фенилоксазола в ксилоле, *п*-ксилоле и толуоле от конц-ии O_2 в системе. Источником излучения, индуцировавшего Л, является Cs^{137}. Для всех изученных р-ров хорошо соблюдается соотношение $F_0 / F - 1 = K\,[O_2]$ (F_0 — интенсивность Л в вакууме, F — интенсивность Л в присутствии O_2, K — константа), полученное из предположения, что гашение Л происходит при столкновении возбужденных молекул растворенного в-ва с молекулами O_2. Получая значение константы бимолекулярной р-ции гашения $\sim 10^{11}$ *л/моль сек*, авторы заключают, что почти каждое столкновение молекулы O_2 с возбужденной молекулой растворенного в-ва приводит к дезактивации последней. В. Кронгауз

478. **Ускорение химических реакций, вызываемых ультразвуком в растворах смесей кислород-инертный газ. Хенглейн** (Die Beschleunigung chemischer Reaktionen des Ultraschalls in Lösungen von Sauerstoff-Edelgas-Gemischen. H e n g l e i n A r n i m), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 12, 277 (нем.)

Окислительное действие ультразвука в водн. р-рах O_2 значительно усиливается при одновременном присутствии в р-ре инертных газов Kr или Ar. Присутствие Не мало влияет на хим. действие ультразвука. Оптимально, в отношении окислительного действия, 25%-ное содержание O_2. В этом случае в присутствии Ar окисление происходит в 4 раза, а в присутствии Kr в 6 раз быстрее, чем в р-ре, насыщ. O_2, но не содержащем инертных газов. Окисление обусловлено свободными радикалами OH и H, возникающими при распаде молекул воды в кавитационных пузырьках, который облегчается в присутствии инертных газов. Добавка O_2 приводит к возникновению р-ций: $H + O_2 \rightarrow HO_2$; $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ и к подавлению р-ции $H + OH \rightarrow H_2O$, что и усиливает окислительное действие.
Б. Кудрявцев

479. Восстанавливающее действие ультразвука в растворах смесей аргона с водородом. Хенглейн (Reduzierende Wirkungen des Ultraschalls in Lösungen von Argon-Wasserstoff-Gemischen. Henglein Arnim), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 12, 277—278 (нем.)

В водных р-рах смесей газов Ar и H_2 иод легко восстанавливается под действием ультразвука, в то время как в р-ре, не содержащем Ar, восстанавливающее действие ультразвука или вовсе не наблюдается, или очень мало. Максим. восстановление наблюдается при содержании в смеси 20 об. % H_2. Восстановление обусловлено свободными атомами H, возникающими особенно легко в результате ионизации в содержащих Ar кавитационных пузырьках. Ионизация может вызывать диссоциацию молекул H_2 и распад молекул воды с образованием H-атомов. Р-ция растворенного H_2 с гидроксильным радикалом также приводит к возникновению H-атомов.
Б. Кудрявцев

480. Химическое действие ультразвука. Мёккель (Chemische Wirkungen des Ultraschalls. Möckel Peter), Chem. Technik, 1956, **8**, № 2, 71—73 (нем.)
Обзор. Библ. 17 назв.
Х. Б.

481. Рост зерен бромида серебра в сильно разбавленных растворах в присутствии желатины. Джонс (Kornwachstum von Silberbromid in hochdispersen Gelatinelösungen. Jones Viron V.), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 1, № 1—12, 138—150 (нем.)

Методом измерения мутности (Ammann-Brass H., Sci. et inds photogr., 1948, **19**, 401; Kolloid-Z., 1948, **110**, 4) исследована скорость роста (v) частиц высокодисперсных золей AgBr из смеси разб. р-ров KBr и $AgNO_3$ в присутствии желатины (I) при 75°. I в определенной конц-ии, зависящей от ее типа, увеличивает v. Этот эффект является свойством самого в-ва I и не зависит от ее промывки или «инертности». Кривые помутнения указывают на одновременное действие двух факторов: замедлителей физ. созревания и естественных ускоряющих компонентов I. v растет с увеличением pH р-ра. NH_3, многие амины и неосновные азотистые соединения увеличивают v. Сернистые сенсибилизаторы слабо влияют на v в промышленных фотографич. I. Описанный метод пригоден для определения естественных замедлителей в фотографич. I и для относительной оценки синтетич. замедлителей и ускорителей физ. созревания.
А. Хейнман

См. также: Фотохимия 401, 1146. Радиац. химия 662, 812, 1125, 1147, 1151, 1156.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

482. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов. Михайлов И. Г., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 466—467

С помощью ультразвукового интерферометра измерены скорости звука в водн. р-рах NaCl, $NaNO_3$, NaBr, Na_2SO_4, KCl, KJ, KBr, KNO_3, Li_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $CdSO_4$ и CdJ_2 разных конц-ий (от 0,001 M до насыщенных) в интервале 0°—90°. Максимум скорости звука, наблюдаемый в чистой воде при ~70°, смещается в р-рах электролитов в область более низких т-р. Это смещение объясняется уплотнением структуры воды под действием электрич. поля ионов. Величина смещения зависит от природы иона. В изученных р-рах хорошо выполняется зависимость $\beta = \beta_0 - Ac - Bc^{3/2}$, где β — сжимаемость р-ра; β_0 — сжимаемость чистого р-рителя; c — конц-ия электролита; A и B — константы, различные для различных солей. Концентрационная зависимость скорости звука (v) связана с мол. весом (M) растворенной соли. В р-рах солей с малым Mv увеличивается с конц-ней, а с большим M — уменьшается.
Б. Кудрявцев

483. Физическая химия. Быстрые реакции. II. Растворы. Коидзуми (物理化學·超迅速反應.II.溶液. 小泉正夫), 化學, Кагаку, 1955, **10**, № 11, 8—11 (япон.)
Обзор за 1954 г. Библ. 10 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 77571.
М. С.

484. Из химии неводных растворов. Галогениды и оксигалогениды как ионизирующие растворители. Гутман (Aus der Chemie nicht-wassriger Lösungen. Halogenide und Oxyhalogenide als ionisierende Lösungsmittel. Gutmann Viktor), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 1, 1—25 (нем.)

Рассмотрены кислотно-основные р-ции в неводн. р-рах наряду с прототропными процессами (переход протона по Бренстеду), являющимися частным случаем явления ионотропии (Ebert L., Konopik N., Österr. Chem.-Ztg., 1949, **50**, 184). Р-ритель может реагировать как катионотроп или анионотроп, отдавая другому в-ву катион или анион. В катионотропной системе кислота — донор катиона, а основание — его акцептор. В анионотропной системе кислота — акцептор аниона, а основание — донор. Некоторые р-рители реагируют и как катионотроп, и как анионотроп. Напр., в жидкой HF осуществляются р-ции, связанные с переходом протона, $HF + CH_3CO_2H \rightleftarrows F^- + CH_3CO_2H_2^+$, и аниона—иона фтора, $2HF + BF_3 \rightleftarrows H_2F^+ + BF_4^-$. В статье подробно рассматриваются анионотропные системы, в которых анионом является галоид. К фторотропным р-рителям относятся: BrF_3, JF_5, AsF_3, SeF_4, NbF_5, TaF_5. Р-ция собственной ионизации (автофторидолиз) выражается ур-нием $BrF_3 + BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$. Рассмотрены р-ции с металлами, окислами. Хлоротропные системы образуют JCl, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $COCl_2$, NOCl, $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $SeOCl_2$. Ионизация к-ты протекает следующим образом: $AlCl_3 + COCl_2 \rightleftarrows COCl^+ + AlCl_4^-$. Отмечена высокая подвижность иона Cl^- в вышеприведенных р-рителях. Приведена сводка сольватов, образующихся хлоротропными р-рителями с хлоридами. Показано, что пиридин, хинолин, алкиламины обладают свойствами оснований, так как к атому азота присоединен ион Cl^-. Бромотропные системы следующие: JBr, $HgBr_2$.
А. Шатенштейн

485. Функция кислотности системы H_2SO_4 — H_2O при различных температурах. Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 506—515

Измерена зависимость функции кислотности серной к-ты от конц-ии (4—100% H_2SO_4) и т-ры (20, 40, 60 и 80°). Установлено, что в р-рах, содержащих < 30 вес.% H_2SO_4, кислотность растет с т-рой; кислотность р-ров, содержащих 30—50 вес. % H_2SO_4, практически не зависит от т-ры, в более конц. р-рах кислотность с повышением т-ры уменьшается. Выведено ур-ние для функции кислотности H_2SO_4: $H_0 = -1{,}74 - \lg K_2 -$

$-\lg x_{H_2SO_4} / x_{HSO_4^-} - \lg f_{H_2SO_4} f_B / f_{HSO_4^-} f_{BH^+}$, где K_2 — константа равновесия р-ции $H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$, x_i — мольные доли, f_i — коэфф. активности. Это ур-ние эквивалентно ур-нию, выведенному Брандом (Brand J. C. D., J. Chem. Soc., 1950, 997). Обсуждены методы теоретич. расчета кислотности в конц. р-рах H_2SO_4. Отмечено, что влияние температурной зависимости кислотности на скорость р-ции, катализируемой к-той, сравнима с влиянием температурной зависимости вероятности активации. Следовательно, учет изменения кислотности с т-рой приводит к правильному определению энергии активации при катализе крепкими к-тами.

А. Гельбштейн

486. **К вопросу кислотно-основного взаимодействия в системе серная кислота — уксусная кислота.** Лапшин Б. М., Гуськова Л. В., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 23—24

Потенциометрич. методом с применением электрода из двуокиси свинца исследована система H_2SO_4—CH_3COOH. Характер зависимости потенциала PbO_2-электрода от состава системы указывает на образование соединения $CH_3COOH_2^+ HSO_4^-$.

А. Гельбштейн

487. **Функция кислотности системы H_2SO_4—HSO_3Cl.** Пальм В. А., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 2, 270—273

Индикаторным спектрофотометрич. методом измерена функция кислотности H_0 системы H_2SO_4 (I) — HSO_3Cl (II) в интервале содержаний II 0—100 мол. %. Использованы индикаторы *п*-нитрохлорбензол ($pK = -11{,}49$), 2,4-динитротолуол ($pK = -12{,}6$), *п*-нитротолуол ($pK = -10{,}34$). За начало отсчета принято значение H_0 для 100% H_2SO_4, равное —10,89. При переходе от 100% I до 100% II H_0 меняется от —10,89 до —12,78, т. е. кислотность II в 70 раз больше кислотности I.

А. Гельбштейн

488. **Функция кислотности водных растворов HCl и системы P_2O_5— H_2O при различных температурах.** Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 2, 282—297

Индикаторным методом измерена зависимость функции кислотности H_0 от т-ры и конц-ии для водн. р-ров HCl (до 6,44 *M*), водн. р-ров H_3PO_4 (до 100%) и крепких фосфорных к-т, содержащих P_2O_5 до 83,8 вес. %. Найдено, что в системе P_2O_5— H_2O величина H_0 проходит через максимум при содержании 79,7 вес. % P_2O_5, что соответствует ф-ле $H_4P_2O_7$. Дальнейшее увеличение содержания P_2O_5 в системе приводит к уменьшению кислотности. Увеличение т-ры (20—80°) приводит к росту кислотности водн. р-ров HCl. Кислотность системы P_2O_5— H_2O с увеличением т-ры (4—40°) уменьшается. В области крепких фосфорных к-т и конц. р-ров HCl производная функция кислотности по т-ре практически не зависит от конц-ии. Определены величины стандартного изменения теплосодержания ΔH^0 и энтропии ΔS^0 при ионизации различных оснований — индикаторов.

А. Гельбштейн

489. **Функции кислотности водных растворов бромистоводородной и соляной кислот.** Винник М. И., Круглов Р. Н., Чирков Н. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 827—836

Индикаторным методом измерены функции кислотности H_0 водн. р-ров HBr (I) и HCl (II) в интервале конц-ий соответственно 0,275—56,52 вес. % и 8,9—40,47 вес. %. Из эксперим. величин H_0 определены значения $(f_{H_2O} \cdot f_B) / f_{BH^+}$ (III) и $f_B / (f_{A^-} \cdot f_{BH^+})$ (IV). В качестве стандартного состояния выбрано такое, при котором константа ионизации кислоты $[HA]$ $K_4 = 1$. Показано, что соотношение III возрастает с ростом конц-ии р-ров I и II, а соотношение IV от конц-ии I и II практически не зависит и равно единице. Для водн. р-ров I и II вплоть до 16—17 *M* функции кислотности H_0 численно равны $-\lg (a_{HA}/c_{A^-})$, где a_{HA} — активность к-ты, определяемая из э. д. с. или упругости пара, c_{A^-} — конц-ия галоид-иона.

А. Гельбштейн

490 **Константы кислотной диссоциации и скорости омыления 2-фуранкарбоновой и β-2-фурил., β-2-тиофенил- и β- 1-нафтилакриловой кислот.** Прайс, Дадли (Acid dissociation constants and rates of saponification for 2-furoic and β-2-furyl-, β-2-thienyl- and β-1-naphthylacrylic acids. Price Charles C., Dudley Edward A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 68—69 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 51505) определены константы кислотной диссоциации K_a в 78,1%-ном этаноле при 25° и константы $k \times 10^3$ (*л/моль сек*) скорости омыления этиловых эфиров ряда к-т: 2-фуранкарбоновой (I) 5,38; 2,27; β-(2-фурил)-акриловой 6,49; 5,35; β-(2-тиофенил)-акриловой 6,45; 4,90; β-(1-нафтил)-акриловой 6,37; 8,40. Рассчитаны величины постоянных σ_a и σ_s в ур-нии Гаммета для р-ций диссоциации и омыления. Также, как для изученных ранее эфиров 1-нафталинкарбоновой и 2-тиофенкарбоновой к-т, скорость омыления этилового эфира I меньше, чем можно было бы ожидать из величины K_a. Для трех арилакриловых к-т этого не наблюдается. Авторы считают, что бо́льшая сила I и тиофенкарбоновой к-ты объясняется стереоспецифич. фактором— клешневидной водородной связью.

И. Слоним

491. **Константа диссоциации ионной пары $Co(NH_3)_6^{3+}$-OH^-.** Кейтон, Пру (The dissociation constan of the ion-pair $Co(NH_3)_6^{3+}$ OH^-. Caton J. A., Prue J. E.), J. Chem. Soc., 1956, March, 671—673 (англ.)

Вычислена константа диссоциации для р-ции $Co(NH_3)_6^{3+}OH^- \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{3+} + OH^-$ ($K + 0{,}014$ *M*). Конц-ия OH^- определена дилатометрически, из скорости разложения диацетонового спирта в р-ре $Co(NH_3)_6(OH)_3$. При этом процесс катализируется ионами OH^-. Величина константы диссоциации обсуждена с точки зрения теории Бьеррума.

Г. Королев

492. **Коэффициенты активности *п*-толуол-сульфокислоты и ее натриевой соли в смешанных растворах.** Боннер, Холланд (Activity coefficients of *p*-toluenesulfonic acid and sodium-*p*-toluenesulfonate in mixed solutions. Bonner O. D., Holland V. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5828—5829 (англ.)

Изопиестический метод Мак-Кея (РЖХим, 1953, 6152) может быть несколько упрощен, если использовать выражение $\ln (\gamma_1/\gamma_2) = \int_0^{m\varphi} (\partial^1/m / \partial X_1)_{m\varphi} \, d\,(m\varphi)$, где индексы 1 и 2 относятся к двум солевым компонентам смешанного р-ра, m — моляльность, φ — осмотич. коэфф., X — молярная доля компонента в смеси. Система *п*-толуол сульфокислоты и ее Na-соли представляют тот интерес, что значения γ р-ров чистых компонентов аномально изменяются с конц-ией. Полученный ряд эксперим. значений γ_1 и γ_2 показывает, что рассматриваемая система не подчиняется правилу линейности Харнеда.

В. Анохин

493. **Отношения коэффициентов активности смешанных электролитов в водных растворах при 25°. I. Серная кислота и сульфат меди. II. Хлорная кислота и перхлорат меди.** Холланд, Боннер (Activity coefficient ratios of mixed electrolytes in aqueous solutions at 25°. I. Sulfuric acid and cupric sulfate. II. Perchloric acid and cupric perchlorate. Holland V. F., Bonner O. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5833—5835 (англ.)

По величине э.д.с. (E) цепи Ag, AgCl, HCl (0,2 н.) | (стекло) | H_2SO_4 (m_1), $CuSO_4$ (m_2) | Cu с помощью ур-ния $E = (E^0_{ст} - E^0_{Cu,Cu^{2+}}) - (RT/2F) \ln (4m_1^2 / m_2) - (RT/2F) \ln (\gamma^3_{H_2SO_4} / \gamma^2_{CuSO_4})$, зная стандартные потенциалы стеклянного ($E^0_{(ст.)}$) и Cu ($E^0_{Cu,Cu^{2+}}$) электродов, можно определить отношение $\gamma^3_{H_2SO_4} / \gamma^2_{CuSO_4}$. Аналогичным образом для перхлоратных р-ров $\gamma^4_{HClO_4} / \gamma^3_{Cu(ClO_4)_2}$. Полученные данные сведены в таблицу. В. Анохин

494. К вопросу о структуре ионных растворов. Сырников Ю. П., Техн. информ. по результатам науч.-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 65—70

Сольватация складывается из двух эффектов: образования устойчивой оболочки вокруг иона и изменения структуры «свободной» части р-рителя под влиянием электростатич. поля ионов. Если рассматривать воду, согласно представлениям Холла (Hall, Phys. Rev., 1948, **73**, № 7), состоящей из двух типов структур, находящихся в динамич. равновесии, то может быть выведено ур-ние $\Delta F = \Delta F_0 - \alpha^3 \sqrt{n^2}$, где ΔF и ΔF_0 — разности свободных энергий указанных структур при наличии и в отсутствие внешнего поля, n — мольная доля соли в р-ре, α — константа, характеризующая данную соль. Данное ур-ние позволяет вычислить соотношение между двумя типами структур воды в р-ре соли; введение соли изменяет это соотношение в сторону увеличения числа молекул воды, связанных в структуру с большей свободной энергией. Вычисленные теоретически изменения объема воды в $ZnCl_2$ и NaJ согласуются с эксперим. данными. С. Дракин

495. О сольватации ионов меди в этиловом спирте с добавками метилового спирта. Поминов И. С., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 1, 112—113

На основании спектров поглощения р-ров $CuCl_2$ в $CH_3OH + C_2H_5OH$ установлено постоянство числа молекул CH_3OH в составе смешанной сольватной оболочки иона Cu^{2+} при конц-ии $CuCl_2$ от 0,0089 до 0,1 M. Постоянство числа молекул CH_3OH в составе смешанной сольватной оболочки C^{2+} для системы CH_3OH — C_2H_5OH — $CuCl_2$ и небольшую их величину (1—1,2) автор объясняет близостью свойств обоих спиртов, вследствие чего CH_3OH слабо вытесняет молекулы C_2H_5OH из сольватных оболочек. Теплоты сольватации Cu^{2+} метиловым и этиловым спиртами, по мнению автора, или равны друг другу, или, возможно, теплота сольватации меди метиловым спиртом немного больше, чем этиловым. Н. Полянский

496. Жидкие гидраты в водных растворах. Уве-Берг (Liquid hydrates in aqueous solutions. Owe Berg T. G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **8**, № 4, 439—476 (англ.; рез. русс., нем.)

Сводка работ автора по исследованию физ. и хим. свойств конц. водн. р-ров NHO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HCl и NaOH. Изложена теория, согласно которой понятие «гидрат» отнесено к определенным структурным образованиям в р-ре, где распределение молекул р-рителя и растворенного в-ва нельзя считать равномерным. Автор отрицает определенный колич. состав гидратов, считая нереальным, напр., состав «гидратов» HCl с 26 молекулами воды или NaOH — с 60, как это вытекает из эксперим. результатов. Эти числа рассматриваются как средние величины, характеризующие непостоянный состав структурных элементов в жидких р-рах. В. Анохин

497. Об устойчивости ионов H_2^+ и OH^+ в водных растворах. Коулсон (The stability of H_2^+ and OH^+ in aqueous solutions. Coulson C. A.), J. Chem. Soc., 1956, March, 778—780 (англ.)

Обсуждается вопрос об относительной устойчивости ионов OH^+ и H_2^+ в водн. р-рах. Предполагается, что ионы OH^+ и H_2^+ образуются под действием ионизирующих частиц при р-циях $H_2O^+ \rightarrow OH^+ + H$; $H_2O^+ \rightarrow H_2^+ + O$; $H + H^+ \rightleftarrows H_2^+$; $H + H_3O^+ \rightarrow H_4O^+$. Автор считает, что в водн. среде OH^+ менее устойчив по сравнению с H_2^+ из-за возможных процессов $OH^+ + H_2O \rightarrow OH + H_2O^+$ и $OH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O$. Касаясь сравнительной координирующей способности ионов OH^+ и H_2^+, автор показывает, что, хотя она одинакова для больших расстояний, вблизи ионов сказываются большая компактность и слабая экранированность протона в H_2^+ и значительные силы отталкивания несвязывающих электронов атома O в OH^+, поэтому, в целом, координирующая способность H_2^+ больше. Наконец, поскольку потенциал ионизации H_2O меньше, чем OH, то в сольватном комплексе OH^+ произойдет перенос электрона в H_2O к OH^+. В. Алексанян

498. Ряд соображений о влиянии растворителя на параметры уравнения Аррениуса. Попович (Citeva consideraţii despre influenţa solventului asupra parametrilor din ecuaţia lui Arrhenius. Popovici St.), Rev. chim., 1956, **7**, № 1, 49—53 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрено влияние р-рителя на структуру молекулы и свойства ее электронной оболочки, вызывающее изменение величин энергии активации и констант скорости. Предложено выражение для константы скорости, учитывающее влияние р-рителя $k = P\alpha_0 \exp[(a - 1/RT)A]$, где P определяет изменение электронной оболочки, α_0 — предельная константа скорости для ионизированной молекулы, a — степень деформируемости молекулы во время хим. процесса. С. Шушурин

499. Влияние растворителей на ионизацию органических галоидопроизводных. Часть 2. Ионизация органических галоидопроизводных в уксусной и муравьиной кислотах. Часть 3. Коэффициенты поглощения ионов карбония. Часть 4. Ионизация в хлорпроизводных этана. Эванс, Прайс, Томас (The effect of solvents on the ionization of organic halides. Part 2. Ionization of organic halides in acetic and formic acids. Part 3. The extinction coefficients of carbonium ions. Part 4. Ionization in chlorinated ethanes. Evans Alwyn G., Price A., Thomas J. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 481—490; 1956, **52**, № 3, 332—344; J. Chem. Soc., 1955, sept., 3098—3103 (англ.)

2. Изучена с помощью спектров поглощения ионизация трифенилметилхлорида и его n-метилзамещенных (моно-n-толилдифенил-, ди-n-толилфенил- и три-n-толилметилхлоридов) в уксусной и муравьиной к-тах. В согласии с прежними наблюдениями (часть I, РЖХим, 1956, 57621), установлено наличие стадии образования ионной пары $RCl \rightleftarrows R^+Cl^-$ и определена соответствующая этому свободная энергия. В отличие от нитропроизводных в кислотных р-рах температурная зависимость конц-ии иона карбония (R^+) определяется конц-ией Cl^-, что указывает на диссоциацию $RCl \rightleftarrows R^+ + Cl^-$. Муравьиная к-та обладает бо́льшей ионизирующей способностью, чем уксусная, и чем ожидаемая на основании величины диэлектрической постоянной.

3. Произведена проверка высказанного в предыдущих сообщениях предположения, что катионы триарилметилов (R^+), так же как ионные пары R^+Cl^- и сольватированные ионы R_0^+ и Cl_0^-, во всех р-рителях имеют те же величины коэфф. поглощения (D_λ), как и в конц. р-рах H_2SO_4. Спектрофотометрич. измерения р-ров хло-

ридов и бромидов трифенилметила и три-*n*-толилметила в сильно ионизирующем р-рителе (*м*-крезоле) показали, что площадь $\int D_\lambda d\lambda$ для R^+ (при одинаковой конц-ии этих ионов в р-рах $0{,}9-5{,}1\cdot10^{-5}$ *г-ион/л*) одинакова как в *м*-крезоле, так и в 98%-ной H_2SO_4. Определены степени диссоциации и вычислены константа диссоциации (K), свободная энергия, теплота диссоциации и энтропия. Значения $K = 0{,}56$ (хлорид) и 2,12 (бромид) трифенилметила в *м*-крезоле $\sim$1000 раз больше, чем в нитрометане.

4. Изучено равновесие ионизации тех же в-в, растворенных в хлорпроизводных (CH_3CHCl_2, $CHCl_2CH_2Cl$, $CHCl_2CHCl_2$, CCl_3CHCl_2, $CCl_2=CCl_2$ и Cl_3CCH_3). В согласии с представлением о двухстадийной ионизации: $RCl \rightleftarrows R^+Cl^-$ (константа равновесия K_1) и $RCl \rightleftarrows R^+ + Cl^-$ (константа K_2),, график зависимости величины $\{[R^+] + [R^+Cl^-]\} / [RCl]$ от $1/[RCl]^{1/2}$ строго линеен для вышеприведенных р-рителей, что дает возможность вычислить значения K_1, K_2 и $K_3 = K_1K_2$ и соответствующие им значения свободной энергии ΔG_1, ΔG_2 и ΔG_3. Из температурной зависимости величин K вычислена теплота ионизации. На основании полученных результатов авторы считают, что: 1) хлорпроизводные являются более сильно ионизирующими р-рителями, чем это можно ожидать из величины их диэлектрич. постоянной; 2) хлорпроизводные обладают способностью вызывать образование ионных пар R^+Cl^-; 3) наибольшей ионизирующей способностью обладает производное симметричного строения; 4) введение в молекулу трифенилметилхлорида групп CH_3 в пара-положение снижает ΔG_1 и ΔG_2; 5) величина приращения энтропии указывает, что связывание р-рителя свободными ионами сильнее, чем ионными парами. В. Анохин

500. **Растворители с высокой диэлектрической постоянной. IV. Электропроводность галогенидов аммония и их замещенных в N-метилацетамиде при 40°. Досон, Уилхойт, Серс** (Solvents having high dielectric constants. IV. Conductances of ammonium and substituted ammonium halides in N-methylacetamide at 40°. Dawson Lyle R., Wilhoit Eugene D., Sears Paul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1569—1572 (англ.)

Измерена электропроводность ряда аммониевых и замещ. аммониевых галоидных солей в N-метилацетамиде (I) при 40°. При изменениях конц-ии C в пределах $2-80\cdot10^{-4}$ н. эквивалентная электропроводность λ меняется линейно с $\sqrt{C}$, однако наклон прямых λ, $\sqrt{C}$ на 2—23% больше, чем по ур-нию Онзагера. Величина λ_0' — произведения λ на относительную вязкость р-ра также линейно меняется с $\sqrt{C}$. В рядах солей идентичного строения λ_0 уменьшается с увеличением алкильной группы; для диалкильных производных λ_0 выше, чем для изомерных моноалкильных. Сравнение λ_0 аммониевых солей и солей щел. металлов (РЖХим, 1956, 9438) показывает, что эффективные радиусы ионов щел. металлов примерно равны радиусам $(C_3H_7)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$. Авторы объясняют это сольватацией, которая в случае р-ров в I состоит не в образовании слоя связанных с ионом молекул, а во взаимодействии ионов с р-рителем, нарушающем квазикристаллич. структуру р-рителя и замедляющем движение иона в электрич. поле. Для р-ров в I хорошо соблюдается закон Кольрауша о независимом движении ионов. Все изученные электролиты полностью диссоциированы в I. И. Слоним

501. **Равновесие в щелочных растворах комплексных цианидов серебра. Кольтгофф, Сток** (Equilibria in alkaline argentocyanide solutions. Kolthoff I. M., Stock J. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2081—2085 (англ.)

Дицианоаргентат калия увеличивает растворимость серебра в сильно щел. р-рах. Результаты титрования щел. р-ров $KAg(CN)_2$ р-рами $AgNO_3$ в отсутствие и в присутствии KBr показывают, что дицианоаргентат-ион в щел. р-ре превращается в гидроксицианоаргентат

$$Ag(CN)_2^- + OH^- \rightleftarrows Ag(CN)(OH)^- + CN^- \qquad (1)$$

а освобождающийся CN^- взаимодействует с Ag^+:

$$Ag^+ + OH^+ + CN^- \rightleftarrows Ag(CN)(OH)^- \qquad (2)$$

Суммарная р-ция $Ag^+ + 2OH^- + Ag(CN)_2^- \rightleftarrows 2Ag(CN)(OH)$ (3) объясняет наблюдаемую зависимость растворения Ag^+ от конц-ии $KAg(CN)_2$ и NaOH. Рассчитаны, без учета коэфф. активности, константы равновесия реакций (1) и (3) при 25°, которые соответственно равны: $K_1 = 2\cdot10^{-7}$, $K_3 = 3{,}4 \pm 0{,}8\cdot10^6$. Получены значения для произведения растворимости $S_{AgCN} = 2{,}3 \pm 1\cdot10^{-16}$, $S_{AgOH} = 1{,}6 \pm 1\cdot10^{-8}$ при 22—25°. И. Слоним

502. **Гидролиз солей алюминия и трехвалентного железа. Иванов А. Н. Алешин С. Н.**, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, вып. 22, 386—392

Отрицательный логарифм константы диссоциации (pK) продукта гидролиза $AlCl_3$, вычисленный из найденных значений pH и активности соли по ф-ле pK = =14—2pH — lg a, сохраняет постоянство в широком интервале конц-ий $AlCl_3$. По мнению авторов, величина pK (8,14) определяет диссоциацию двух гидрооксиионов алюминия $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$. Для продукта гидролиза $Al_2(SO_4)_3$ pK изменяется от 8,93 для 0,001 н. р-ра до 11,14 для 1 н. р-ра. При этом рост конц-ии приводит к увеличению pK на 0,75, что авторы объясняют различной растворимостью образующихся основных сульфатов алюминия. Для $3{,}3\cdot10^{-4}$ и 6,66 10^{-4} M р-ров $FeCl_3$ конц-ия H^+-ионов превосходит молярную конц-ию соли, так как гидролиз не прекращается на образовании $FeOH^{2+}$, а приводит к частичному превращению моногидрооксииона в $Fe(OH)_2^+$. В условиях слабокислого почвенного р-ра (pH $\leqslant$ 4,5), Al(3+) и Fe(3+) находятся в виде золей основных солей. Для устранения кислотности почв переводят ионы Al^{3+} и Fe^{3+} в труднорастворимые соли или устойчивые комплексы (силикаты, оксалаты, тартраты). Н. Полянский

503. **О гидролизе иона Bi^{3+}. Предварительное сообщение. Гранер, Улин, Силлен** (On the hydrolysis of the Bi^{3+} ion-a preliminary note. Granér Fredrik, Olin Ake, Sillén Lars Gunnar), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 476 (англ.)

Описанным ранее (Graner F., Sillen L., Acta chem. scand., 1947, 1, 631) методом изучен гидролиз Bi^{3+} в широком интервале конц-ий: 0,1—50 *мМ*. Показано, что при гидролизе образуются только два комплекса: одноядерный $BiOH^{2+}$ и шестиядерный $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$, число молекул воды в комплексах не установлено. Р-ции образования комплексов и ориентировочные значения констант равновесия следующие: $Bi^{3+} + H_2O \rightleftarrows BiOH^{2+} + H^+$, $K_{1,1} = 0{,}026M$; $6Bi^{3+} + 12H_2O \rightleftarrows Bi_6(OH)_{12}^{6+} + 12H^+$, $K_{12,6} = 2{,}14M^7$. И. Слоним

504. **Влияние давления и температуры на вязкость водных растворов электролитов и пластовых вод. Жузе Т. П., Сергеевич В. И.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 5, 156—163

В развитие работы (РЖХим, 1954, 25029) исследовалась вязкость (η) в зависимости от давления (p) для 0,5M р-ров различных электролитов при 20°, и обнаружена резкая зависимость характера кривой от природы соли. Так, η водн. р-ров NaCl и Na_2SO_4 растет с p, KCl проходит через минимум при $p \sim 100$ *атм*, KJ падает с ростом p до 500 *атм*, а водн. р-ры Na_2CO_3, как и

чистой воды, не зависят от *p*. Таким образом, различные ионы по-разному изменяют молекулярную структуру воды. Изучена η пластовой щел. воды, насыщ. газом (CH_4 и CO_2), и установлено, что для CH_4 понижение η с *p* незначительно, а для CO_2 наблюдается увеличение плотности и η при 220 *атм*. Найдено, что с увеличением конц-ии р-ра влияние *p* на η пластовых вод и р-ров при постоянной т-ре уменьшается.

М. Сурова

505. Криометрия растворов хлористого бария в различных расплавленных нитратах. Дусе, Бизуар (La clyométrie des solutions de chlorure de baryaum dans différents nitrates fondus. Doucet Yves, Bizouard Nichel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2137—2140 (франц.)

Р-ры $BaCl_2$ в расплавленных солях $LiNO_3$ или $AgNO_3$ сравнительно мало отличаются от идеальных. Значительно больше отличаются от идеальных р-ры $BaCl_2$ в KNO_3. В этой последней системе коэфф. активности $BaCl_2$ заметно быстрее уменьшается с изменением величины молярной доли, чем в двух других вышеприведенных нитратах. Эту особенность р-ра $BaCl_2$ в расплавленных KNO_3 авторы объясняют частичной диссоциацией.

Н. Полянский

506. Взаимодействие растворенных веществ в жидких и твердых растворах в железе. Теркдоган (Interaction of solutes in liquid and solid solution in iron. Turkdogan E. T.), J. Iron and Steel Inst. London, 1956, **182**, № 1, 66—73

---

507 К. Электрохимические методы в применении к изучению растворов. Кентан (Techniques électrochimiques appliquées a l'étude des solutions. Quintin Marguerite. Paris, Centre docum. univ. et E. D. F. S., 1955, 218 p., ill.) (франц.)

См. также: Растворимость 376, 380, 665. Диффузия 302. Структура р-ров 98, 137, 141, 330, 349. Кислотно-основные равновесия 415, 622. Твердые р-ры 128, 167, 370. Расплавы 342, 350. Др. вопр. 329, 478, 479

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

508. Электрохимия. (Сессия III Отд. Польской АН, Варшава, 15—19 ноября, 1955), Ж. Польской АН, 1956, **1**, № 1, 49—50

509. Электрохимическая термодинамика Дж. Уилларда Гиббса и Стокгольмские соглашения. Электродный потенциал по Гиббсу и Стокгольмским соглашениям. Бетюн (The electrochemical thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions. The Gibbs-Stockholm electrode potential. de Bethune Andre J.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 288C — 292C (англ.)

Рассмотрена связь электрохим. термодинамики Гиббса с понятиями «электродвижущая сила полуэлемента» и «электродный потенциал», принятыми на конференции по чистой и прикладной химии в 1953 г. в Стокгольме. Показано, что современное понятие «электродный потенциал» было термодинамически обосновано Гиббсом.

Н. Хомутов

510. Полярность растворителя и электропроводность электролитов при бесконечном разбавлении. Эймис (The polar properties of solvent and the conductance of electrolytes at infinite dilution. Amis Edward S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 428—430 (англ.)

Проанализированы отступления от правила Вальдена, наблюдающиеся в смесях органич. р-рителей (ОР) с водой. Приблизительное постоянство эффективных радиусов ионов вплоть до 30—40 вес. % ОР указывает на селективную сольватацию ионов более полярными молекулами воды. Дальнейшее увеличение радиусов с ростом конц-ии ОР связано с сольватацией более крупными молекулами ОР. Практически постоянными оказываются эффективные радиусы (r_s) взаимодействия ион-диполь: $r_s = (1800\pi\eta K\mu\Lambda_0/DF)^{1/2}$ (1), где η — вязкость, μ — дипольный момент, D — диэлектрич. постоянная, F — число Фарадея, K — постоянная. Из ур-ния (1) получается выражение $(\Lambda_0\eta\mu/D)^{1/2} = \text{const}$, соответствующее правилу Вальдена.

Л. Кришталик

511. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала меди от концентрации аммиака в медноаммиачном растворе. Архипов М. И., Харитонова В. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 139—143

Измеренный Pt-электродом окислительно-восстановительный потенциал *E* аммиачного р-ра $Cu(OH)_2$ становится более положительным при увеличении конц-ии NH_3. Аналогичный эффект вызывает введение в р-р металлич. Cu. Добавка NH_4ClO_4 приводит к уменьшению *E*.

А. Городецкая

512. Электрохимическая методика определения термодинамических характеристик металлических систем. Ориани (Electrochemical techniques in the thermodynamics of metallic systems. Oriani R. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 3, 194—201 (англ.)

Описаны методика измерения э. д. с. гальванич. элементов с твердыми и жидкими электродами и способы вычисления ΔG, ΔS, ΔH, а также поверхностного натяжения и фазового состава по найденным значениям э. д. с. Приведена сводная библиографич. таблица исследований металлич. систем путем измерения э. д. с. гальванич. элементов. Б. Лепинских

513. Теоретические значения э. д. с. для элементов с одним твердым или расплавленным хлоридным электролитом. Хеймер, Малмберг, Рубин (Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte. Hamer Walter J., Malmberg Marjorie S., Rubin Bernard), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 8—16 (англ.)

По имеющимся термодинамич. данным вычислены э. д. с. обратимых гальванич. элементов $M \mid MCl_n \mid Cl_2$ при 25—1500° для 96 различных хлоридов. По вычисленным значениям э. д. с. построен ряд напряжений для хлоридов (Делимарский Ю. К., Укр. хим. ж., 1950, **16**, 414), который сопоставлен с таковым для водн. р-ров. Полученные результаты сопоставлены с литературными эксперим. данными по э. д. с. гальванич. элементов с расплавленными хлоридами и по напряжениям разложения расплавов. Б. Лепинских

514. Электродные потенциалы в расплавленных системах. II. Изучение системы AgCl — KCl. Штерн (Elektrode potentials in fused systems. II. A study of the AgCl — KCl system. Stern Kurt H.), J. Phys. Chem. 1955, **60**, № 5, 679—681 (англ.)

Измерены э. д. с. цепи $Ag|AgCl, KCl|Cl_2$ при составах расплава от индивид. AgCl до индивид. KCl при 500—900°. Получены воспроизводимые значения э. д. с. при значениях мольной доли AgCl не ниже 0,05. При более низких конц-иях AgCl э. д. с. невоспроизводимы. Э. д. с. цепи $Ag|KCl|Cl_2$ при 890° непрерывно падает во времени; в расплаве появляется AgCl, конц-ия которого постепенно растет, и после 160 час. достигает 0,01 мольной доли. Показано, что Ag-фольга при 890°

взаимодействует с KCl с образованием AgCl. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 20849. Б. Марков

515. **Электростатическое толкование влияния диполей на разность вольта-потенциалов. Ланге** (Elektrostatische Deutung des Dipoleinflusses auf die Voltaspannung. Lange E.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 7, № 1-2, 96—100 (нем.)

На примере электрохим. системы, состоящей из двух химически однородных фаз, на одной из которых благодаря адсорбции поверхностноактивных в-в образуется поверхностный слой ориентированных диполей, разбирается влияние последнего на возникновение в этой системе разности вольта-потенциалов. На основании детального электростатич. анализа, построенного на аналогии исследуемой системы с соответствующими моделями шарового и плоского конденсаторов, автор приходит к выводу, что наблюдаемое в этой системе изменение вольта-потенциала обусловлено не только непосредственным влиянием внешних зарядов дипольного слоя, но, в первую очередь, влиянием вторично возникающих избыточных зарядов. М. Герович

516. **О некоторых затруднениях новой теории электроосмоса. Колле** (Sur quelques difficultés rencontrées dans l'expression de la nouvelle théorie de l'électrosmose. Collet Luc-Henry), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 19, 2350—2352 (франц.)

Приведены возражения против использования закона Пуазейля в выводах теории эндосмотич. потока Дармуа (Darmois M. E., C. r. Acad. sci., 1948, 227, 339). Взамен предлагается новый вывод, основанный на существовании соотношения между эндосмотич. потоком $\Phi_{ЭО}$, потоком сольватированных ионов Φ_C и гидродинамич. потоком $\Phi_Г$: $\Phi_{ЭО} = \Phi_C - \Phi_Г$. В то время как Φ_C может быть вычислен из величин подвижностей ионов, $\Phi_Г$ поддается расчету только для случая бесконечно разб. р-ра, для которого и приводится выражение эндосмотич. давления как функции эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении и разности подвижностей катиона и аниона. В. Анохин

517. **К вопросу о рассеивающей способности электролитов. Каданер Л. И.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 5, 832—838

Обсуждены применяемые в настоящее время критерии оценки величины рассеивающей способности электролитов и эксперим. способы ее изучения. Описан предложенный автором упрощенный способ изучения распределения тока на наклонном катоде, требующий проведения кратковременного электролиза. Сделаны критич. замечания по поводу статьи А. В. Измайлова (РЖХим, 1954, 37492). См. также РЖХим, 1954, 31200; 1955, 52518. Н. Хомутов

518. **Метод исследования процесса электровыделения и гальванокоррозии кадмия. Кудра О. К., Городыский А. В.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, 17, 179—190

С целью выяснения возможности установления колич. связи между качеством электролитич. осадка и плотностью тока i при его образовании изучена закономерность сохранения потенциала Cd, осажденного на Pt, Ag, Cu и Fe из р-ра 0,1 н. $CdSO_4$, в зависимости от i осаждения Cd. Метод исследования заключается в фиксировании времени, через которое весь Cd переходит в р-р, что определяется по скачку потенциала электрода. Показано, что чем выше i, при которой осаждается слой Cd на чужеродную поверхность, тем больше время сохранения потенциала Cd при одном и том же кол-ве осажденного металла, что, по мнению авторов, связано с большей компактностью осажденного металла. Высказывается мнение о возможности разработки нового метода исследования электродных процессов и процессов коррозии по времени сохранения потенциала металлич. покрытия. З. Соловьева

519. **К вопросу об анодной поляризации хрома, Агладзе Р. И., Ионатамишвили Т. В.** Тр. Ин-та металла и горн. дела АН ГрузССР, 1956, 7, 157—174

Измерялись анодные поляризационные кривые (ПК) на Cr, Fe и феррохроме (I) в различных р-рах при плотностях тока (i) до 30 *а/дм²* при 35°. В р-ре $(NH_4)_2SO_4$ (100 *г/л*) при pH 0,1—4,8 до некоторого предельного значения $i\,(i_{пр})$ химически активированный Cr анодно растворяется с образованием ионов Cr низшей валентности. При дальнейшем увеличении i на ПК наблюдается резкий скачок φ и начинается растворение Cr с образованием ионов Cr (6+). Добавки Cl^- и SO_3^{2-} способствуют увеличению $i_{(пр.)}$; $i_{(пр.)}$ для Cr возрастает также при прибавлении SO_3^{2-} к р-рам сульфата Cr или NH_4Cl и при уменьшении pH в р-рах NH_4Cl. Анодное растворение I в 1—5 н. Na_2CO_3 приводит к образованию ионов Cr (6+) и Fe^3 (3+). В 1—4 н. Na_2CO_3 наблюдаются перегиб ПК и гистерезис прямого и обратного хода ПК, что авторы связывают с образованием на аноде пленки $Fe(OH)_3$. При анодном растворении I в NaOH (10—70 *г/л*) на электроде также образуется пленка, характер которой зависит от конц-ции (C) NaOH. При низких C образуются рыхлые пленки и на ПК наблюдаются перегибы; при высоких C — пленки плотные и на ПК нет перегибов. Измерение ПК на чистых Fe и Cr в Na_2CO_3 и в NaOH показало, что в этих р-рах в исследованных условиях Fe является полностью пассивным, а Cr количественно переходит в р-р с образованием ионов Cr (6+). Г. Флорианович

520. **Анодное поведение циркония при низких потенциалах. Скорости формирования, напряжение формирования, электролитические параметры и толщины очень тонких окисных пленок. Адамс, Ван-Рейсселберге, Марагини** (Anodic polarization of zirconium at low potentials. Formation rates, formation field, electrolytic parameters, and film thicknesses of very thin oxide films. Adams George B., Jr, Van Rysselberghe Pierre, Maraghini Mario), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 9, 502—511 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 28586) исследовался рост очень тонких окисных пленок (ОП) на Zr-аноде в области поляризаций, предшествующих выделению O_2. Основываясь на допущении, что весь протекающий анодный ток расходуется на образование ОП и что линейное возрастание потенциала E со временем при поляризации электрода постоянной плотностью тока i вызвано образованием ОП, авторы пришли к выводу, что установленная ранее (РЖХим, 1955, 18418) экспоненциальная зависимость между скоростью роста ОП при высоких анодных поляризациях и падением напряжения внутри этой ОП описывает также рост ОП при низких поляризациях. Эксперим. проверка этого соотношения осуществлялась методом снятия кривых заряжения, наблюдением за изменением E при быстром повышении i и за изменением ионного тока при постоянном E. На основании полученных данных оценены величины скоростей формирования, а также толщины очень тонких ОП. Показано, что полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными ранее для высоких анодных поляризаций. Я. Колотыркин

521. **Рост анодной пленки на гафнии в азотной кислоте. Миш, Фишер** (Anodic film growth on hafnium in nitric acid. Misch R. D., Fisher E. S.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 3, 153—156 (англ.)

Исследовались толщина и характер образующейся пленки на кристаллах Hf в процессе анодной поляризации в 70%-ной HNO_3 при 0,025 и 1,5 *ма/см²* при комнатной т-ре и при 0,025 *ма/см²* при 90°. Образцы диам. 3 *см* состояли из нескольких больших кристаллов, ориентация которых определялась рентгенографически. Установлена зависимость толщины образующейся при комнатной т-ре пленки на грани кристалла от величины угла между ней и гранью базиса. Пленки, полученные при 1,5 *ма/см²*, имели высокое сопротивление и получались при напряжении на ванне 170—185 *в*. При 0,025 *ма/см²* напряжение на ванне не превышало 1,5 *в*. При электрополировке Hf обнаружена зависимость характера электрополированной поверхности от ориентации кристаллов. Ю. Полукаров

522. Электролитическая полировка металлических окислов. Адда, Коллонг (Pollissage électrolytique des oxydes métalliques. Adda Y., Collongues R.), Bull. Soc. franç. minéral, et cristallogr., 1954, **77**, № 10—12, 1307—1314 (франц.)

Показано, что путем электрополировки можно на очень хрупких образцах, напр. на FeO и Cu_2O, получать вполне гладкие поверхности, не изменяя структуры образцов. Этот метод полировки использован для приготовления образцов окисленного при высоких т-рах Fe для оптич. и электроннооптич. исследований; на электрополированных образцах FeO, полученных путем окисления при т-рах <500°, в электронном микроскопе обнаружена тонкая перлитовая структура с толщиной отдельных пластинок <0,1 *μ*. Показано, что кристаллы FeO образуются путем ориентированного нарастания с сохранением контуров исходного металла. И. Рогинский

523. Стехиометрическое число процесса выделения водорода на никелевом электроде; замечание по поводу статьи Бокриса и Парсонса. Хориути, Сугавара (Stoichiometric number of the hydrogen electrode process on nickel: comment on a paper of Bockris and Potter. Horiuti Juro, Sugawara Hiaso), 北海道大學觸媒研究所紀要, Хоккайдо дайгаку сёкубай кэнкюсё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1956, **4**, № 1, 1—8. Discuss. 9—49 (англ.)

Дискуссионная статья (Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 614). В. Лосев

524. Стехиометрическое число реакции выделения водорода на никелевом электроде; ответ на замечания Хориути и Сугавара. Бокрис, Поттер (Stoichiometric number of hydrogen electrode reaction on nickel: reply to comment of Horiuti and Sugawara. Bockris J. O'M., Potter E. C.), 北海道大學觸媒研究所紀要, Хоккайдо дайгаку сёкубай кэнкюсё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1956, **4**, № 1, 50—54 (англ.)

См. пред. реф.

525. Каталитический механизм электролитического выделения водорода и теория скоростей реакций. Хориути (Catalytic mechanism of the hydrogen electrode process and the theory of reaction rate. Horiuti Juro), 北海道大學觸媒研究所紀要, Хоккайдо дайгаку сёкубай кэнкюсё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1956, **4**, № 1, 55—85 (англ.)

Обзор и крит. обсуждение теоретич. исследований, посвященных механизму перенапряжения водорода. Подробно изложена развитая автором ранее теория перенапряжения водорода. Библ. 25 назв. В. Лосев

526. О механизме выделения кислорода из концентрированных растворов кислот. Каганович Р. И., Герович М. А., Еникеев Э. Х., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 107—110

Методом снятия поляризационных кривых исследована кинетика выделения O_2 на Pt-аноде из конц. р-ров H_2SO_4 (1—15 н.) и $HClO_4$ (1,32—9,8 н.). Показано, что кривая (η, lg*i*) (η — перенапряжение) имеет три ясно выраженных участка, характеризующихся различными коэфф. наклона. В случае $HClO_4$ за прямолинейным участком в интервале значений η от 0,5 до 0,9 *в* (коэфф. наклона 0,16) следует резкий рост η в узком интервале *i*, достигающий 0,8 *в* для 1, 3 н. $HClO_4$. Дальнейшее повышение *i* приводит к верхнему прямолинейному участку с коэфф. наклона, близким к коэфф. наклона нижнего участка кривой. При заданных значениях *i* с повышением конц-ии к-ты η повышается в интервале поляризаций, соответствующих нижнему участку, и понижается при поляризациях, соответствующих верхнему участку. Сопоставление кривых, снятых в р-рах $HClO_4$ и H_2SO_4 с близкими значениями активности воды, показывает, что область резкого подъема η в случае H_2SO_4 сдвинута в сторону больших *i*. Авторы пришли к выводу, что в области значений *i*, соответствующих нижнему участку кривой, наряду с другими медленными стадиями процесса, определяющими его кинетику, необходимо учитывать разряд молекул воды, на что указывает зависимость η от конц-ии к-ты или активности воды. Наступающий вслед за этим резкий рост η объясняется возрастанием степени окисления поверхности Pt-электрода. См. также РЖХим, 1953, 2875, 4405; 1956, 35509. М. Герович

527. Поляризация при восстановлении алюминия. Хаупин (Polarization in an aluminum reduction cell. Haupin Warren E.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 3, 174—178 (англ.)

При помощи новой методики, основанной на измерениях в переменном токе в сочетании с периодич. переключением направления постоянного тока, изучалась поляризация (П) при восстановлении Al из криолит-глиноземных расплавов при 980—1000°. Найдено, что суммарная П складывается из П, вызванной образованием газовой пленки на аноде и П, обусловленной протеканием хим. р-ции или диффузией. Показано, что П увеличивается с уменьшением отношения (NaF/AlF_3) и с увеличением плотности тока. Добавки Al_2O_3 к расплаву $NaF + AlF_3$ и перемешивание снижают оба типа П, а добавки MgF_2, CaF_2 и SrF_2 не оказывают существенного влияния на величину П. Б. Лепинских

528. Об электрохимических основах электролиза сульфидно-свинцовых расплавов. Винтерхагер, Каммель (Über die elektrochemischen Grundlagen der Bleisulfid-Schmelzflußelektrolyse. Winterhager Helmut, Kammel Roland), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, **9**, № 3, 97—105 (нем.)

Напряжение разложения (E_z) в системе PbS — $PbCl_2$ определялось термодинамич. расчетом, по поляризационным кривым и на основании измерения э. д. с. элемента Pb|PbS|S, причем получены близкие результаты. Для т-р 520, 550 и 580° E_z для PbS равны соответственно 401, 372 и 343 *мв*, а для $PbCl_2$ 1250, 1230 и 1220 *мв*. Электропроводность ($\varkappa$) системы $PbCl_2$—PbS возрастает с т-рой и конц-ией PbS и достигает 3,1 *ом⁻¹ см⁻¹* при 580° и 20% PbS. В системе $PbCl_2$— PbS — NaCl, начиная с 460° и выше, на изотермах $\varkappa$ имеется максимум при 2% PbS, который увеличивается с т-рой. Проводился электролиз расплава 85,5% $PbCl_2$+ 6,5% NaCl + 8% PbS с Pb-катодом и графитовым анодом при 480—495°. Выход по току при расчете на Pb, выделившийся на катоде, составил 97,5%, а на анодную S — 52,3%. Б. Лепинских

529. Ускорение растворения железа в серной кислоте ионами трехвалентного железа. Гатос (Accelera-

tion of the dissolution of iron in sulfuric acid by ferric ions. Gatos Harry C.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 5, 286—291 (англ.)

Исследовалось влияние ионов Fe^{3+} на скорость растворения (СР) и стационарный потенциал (φ) Fe в 1 н. H_2SO_4 в атмосфере H_2 при 25° и определялась скорость выделения водорода (СВВ) как функции времени и конц-ии Fe^{3+} (*C*). Показано, что ионы Fe^{3+} ускоряют растворение Fe, причем с ростом *C* до 0,47 н. это ускорение возрастает, а φ сдвигается в положительную сторону. При дальнейшем увеличении *C* φ сдвигается в отрицательную сторону, а СР несколько падает и при $C = 4{,}00$ н. становится равной СР в чистой H_2SO_4. СВВ при данной *C* уменьшается во времени до нуля, причем тем быстрее, чем выше *C*. Увеличение кислотности р-ра при $C = \mathrm{const}$ приводит к уменьшению СР и к росту СВВ. Полученные результаты объясняются протеканием наряду с р-цией разряда H^+ также р-ции $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$.

Г. Флорианович

530. **Скорости растворения меди в водных растворах гидроокиси аммония. Лу, Грейдон** (Rates of copper dissolution in aqueous ammonium hydroxide solutions. Lu Benjamin C.-Y., Graydon W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 23, 6136—6139 (англ.)

Установлено, что кинетика растворения поликристаллич. металлич. Cu в водн. р-рах NH_4OH в большой степени зависит от условий процесса. В большинстве случаев это р-ция автокаталитич., и эксперим. данные выражаются эмпирич. ур-нием дробного (полуторного) порядка $d\,[Cu(NH_3)_4^{2+}]/dt = 1{,}21 \cdot 10^{-5}\,(A/V) \cdot \exp\,(-2920/RT)\,v^{0{,}65} \cdot [Cu\,(NH_3)_4^{2+}]^{0{,}5}$, где *A*—площадь образца, *V* — объем р-ра, *v* — линейная скорость вращения образца (1700—24 600 *см/мин*). Предложен механизм р-ции, согласно которому ее скорость лимитируется удалением Cu^+ от поверхности раздела путем диффузии. В р-рах NH_4OH, насыщенных O_2, р-ция растворения Cu, как правило, нулевого порядка; лишь при высокой конц-ии Cu (2+) р-ция начинает становиться автокаталитической.

В. Левинсон

531. **Кинетика коррозии меди в кислых растворах. Уикс, Хилл** (The kinetics of the corrosion of copper in acid solutions. Weeks John Randel, Hill George Richard), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 4, 203—208 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 49432) определялась скорость растворения (СР)Cu в р-рах HCl с добавками KCl (0,05—1 н.) при pH 0,8—2,8, т-рах 20—70° и при различных конц-иях (*C*) O_2 в р-ре. Образцы Cu содержали ~0,01% радиоактивного Co^{60} и СР определялась путем измерения радиоактивности р-ра. Начальная СР (в течение нескольких секунд) велика, затем она уменьшается и быстро достигает стационарного значения. С уменьшением pH и увеличением *C* СР возрастает, причем этот рост в достаточно кислых р-рах замедляется. На основании измерений при разных т-рах сделан вывод, что при т-рах до 52° СР, по-видимому, контролируется хим. р-цией, выше 52°— диффузией O_2 к поверхности Cu. Предложен механизм растворения Cu в кислых р-рах.

Г. Флорианович

532. **Реакция саморазряда в элементах с электродами из двуокиси марганца и металлическими электродами. Восберг, Алленсон, Хилс** (A self-discharge reaction of cells with manganese dioxide and metal electrodes. Vosburgh W. C., Allenson D. R., Hills Stanley), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 91—93 (англ.)

Исследовано поведение MnO_2-электрода в различных р-рах в присутствии металлич. электрода. В 2 *M* NH_4Cl (с добавкой NH_4OH до pH 7,3) в присутствии Ag, в 0,2 *M* KCl с добавкой 0,025 *M* фосфатного буфера (pH 6,7) в присутствии Zn и в 1 *M* $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии Pb наступает значительное падение потенциала MnO_2-электрода, являющееся результатом его восстановления перекисью водорода, образующейся при восстановлении O_2 в процессе коррозии металла. Указанный процесс является одной из причин саморазряда гальванич. элементов. В течение месяца потенциал MnO_2-электрода в элементе $Ag|NH_4Cl|MnO_2$ падает от 0,453 *в* до 0,237 *в*.

В. Левинсон

533. **Влияние растворителя на полярографическое восстановление катионов. Брасс, Де-Врис** (The effect of the solvent on the polarographic reduction of cations. Bruss Douglas B., De Vries Thomas), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 733—736 (англ.)

Изучено полярографич. поведение Bi, Cd, Cr (3+), Cr(2+), Co, Cu, Fe(2+), Mn, Ni и Zn на фоне 0,2 *M* LiCl в формамиде, воде, этиленгликоле, диметилформамиде, метаноле, этаноле, пропаноле, изопропаноле, бутаноле, пентаноле и пиридине. В качестве электрода сравнения использовался Ag | AgCl-анод. Как правило, получаются хорошие полярограммы. Максимумы подавлялись добавками этилцеллюлозы. $E_{1/2}$ обычно становятся более положительными по мере уменьшения диэлектрич. постоянной (*D*) р-рителя, что указывает на меньшую прочность комплексов или сольватов. $\Delta E_{1/2}/\Delta D$ минимально (0,2 *мв*) для Zn и максимально (6,98 *мв*) для Fe (2+). График $[(\Delta E_{1/2}/\Delta D), (\varkappa/r)]$, где ϰ — магнитная восприимчивость, а *r* — радиус восстанавливающегося иона, представляет собой прямую линию. Для Bi и Cu i_d пропорционален корню квадратному из текучести р-рителя. Для остальных ионов все р-рители по этому признаку подразделяются на две группы: спирты образуют одну группу, а остальные р-рители — другую. Из этих данных следует, что коэфф. диффузии Bi и Cu определяются главным образом вязкостью среды; данные для других ионов указывают на различный размер сольватированных ионов в различных р-рителях. Приведены величины $n\alpha$, определенные из наклона прямых $[\lg\,[i/(i_d - i)],\ E]$.

С. Жданов

534. **Полярография ароматических производных и межмолекулярные взаимодействия. I. Нитропроизводные. Приложение уравнения Гамметта к потенциалам полуволны. Тируфле** (Polarographie des dérivés aromatiques et interactions intramoléculaires. I. Dérivés nitrés. Application de l'équation de Hammett en potential de demi-vague. Tirouflet Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 274—281 (франц.)

Сняты полярограммы (водн. буферные р-ры) 2- (**I**), 3- (**II**) и 4-нитробензойной (**III**) к-т; 3- (**IV**), 4- (**V**), 5- (**VI**) и 6-нитро-2-метилбензойной (**VII**) к-т; 3- (**VIII**) и 4-нитрофталевой (**IX**) к-т; *n*-нитрофенилуксусной (**X**) и *n*-нитрокоричной (**XI**) к-т; *o*- (**XII**) и *м*-нитробензилового (**XIII**) спиртов; 4- (**XIV**), 5- (**XV**) и 6-нитрофталидов (**XVI**); *o*-(**XVII**), *м*- (**XVIII**) и *n*-нитробензальдегидов (**XIX**); *o*-(**XX**), *м*- (**XXI**) и *n*-нитроацетофенонов (**XXII**). **I—VII** в области pH < 4 или 5 дают две волны (первая — 4-электронная: $NO_2 \rightarrow NHOH$; вторая: $NHOH \rightarrow NH_2$, по высоте примерно равна первой). В области 4 < pH < 7 **I—VII** образуют одну 4-электронную волну, которая в щел. среде разделяется на две; высота первой из них уменьшается, при pH 12 она исчезает; обсуждены возможные причины раздвоения 4-электронной волны. i_d для **I—VII** мало изменяется с pH, $E_{1/2}$ изменяется с pH. **VIII** и **IX** восстанавливаются аналогично **I—VII**; в кислой среде появляется дополнительно третья волна; при pH 1,99

она сливается со второй волной восстановления NO_2-группы. У **XI** при pH 4,21 наблюдаются две волны за счет восстановления двойной связи; **X** восстанавливается труднее **XI**. Полярограммы **XII** и **XIII** очень похожи на полярограмму самого нитробензола; при всех pH **XIII** восстанавливается немного легче **XII**. Полярограммы **XIV—XVI** можно снять лишь в кислой среде; в щел. среде лактонная группа чрезвычайно быстро гидролизуется. Результаты изучения **XVII—XIX** совпадают с описанными ранее (Коршунов А., Сазанова Л. Н., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 1299). **XXI** при pH 2 дает три волны; две из них отвечают восстановлению NO_2-группы (4 и 2 электрона), а третья — восстановлению CO-группы; при pH 2—5 вторая и третья волны сливаются, образуя 4-электронную волну; при pH $>$ 6 наблюдаются две волны: 4-электронная и 2-электронная. **XX** и **XXII** отличаются от **XXI** по поведению в щел. среде, образуя при pH $<$7 три волны: одну 4-электронную и две 2-электронные. На основании анализа полученных данных установлено, что ур-ние Гамметта хорошо выражает $E_{1/2}$ (для 4-электронной волны) всех изученных нитропроизводных, однако в нейтр. или щел. среде неприменимо к соединениям, содержащим группу COOH. Л. Яновская

535. Полярографические исследования в области химии жиров. IV. О третичных бутилгидроксианизолах и их электрохимических свойствах. Бальтес (Polarographische Untersuchungen auf dem Fettgebiet. IV: Uber tert. Butylhydroxyanisole und ihre elektrochemischen Eigenschaften. Baltes J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 656—660 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

В результате р-ции монометилового эфира гидрохинона с изобутиленом в присутствии фосфорной к-ты наряду с 2-*трет*-бутил-4-метоксифенолом (**I**) и 3-*трет*-бутил-4-метоксифенолом (**II**) образуются также значительные кол-ва 2,5-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенола (**III**). С помощью вращающегося Pt-электрода исследовано полярографич. поведение **I—III** на фоне CH_3CO_2K. При pH 5—7 в области E от +0,4 до +1,2 *в* (насыщ. к. э.) **I** и **II** дают две, а **III** — одну анодную волну; при меньших pH наблюдается только одна волна **I—II**, высота которой равна сумме высот двух волн при pH 5—7. Установлено, что в окислении **I** и **II** принимают участие 2 электрона, а в окислении **III** — 1 электрон. $E_{1/2}$ **I—III** очень близки между собой. Предложен механизм окисления **I—III** с промежуточным образованием моно- и бирадикалов, возникающих также и при автоокислении жиров. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 49061. С. Жданов

536. Об уравнении полярографической волны на твердых электродах в расплавленных солях. Панченко И. Д., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 153—155

Исходя из ранее описанной физ. картины выделения металлов из расплавленных солей при полярографировании на твердом электроде (РЖХим, 1953, 2881; 1954, 21433; 1955, 5357) более строго выведено ур-ние полярографич. волны для этих условий, исходя из предположения, что активность осаждаемого металла является функцией силы тока вследствие диффузии металла в твердый электрод. Полученное ур-ние идентично ур-нию Гейровского — Ильковича.

Ю. Делимарский

537. Исследование образования газообразного HCN при электрическом разряде. II. Судзуки, Миядзаки, Такахаси (放電による青酸ガスの生成に關する研究. 第 2 報. 鈴木桃太郎, 宮崎正藏, 高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 639—642 (япон.)

Исследованы условия образования HCN из смеси $CH_4 + N_2 + NH_3$. Соотношение между выходом и составом смеси представлено в виде тройной диаграммы. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 64623.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3121. M. J. Brabers

538. Образование озона при тихом разряде. Судзуки, Миядзаки, Такахаси (無聲放電によるオゾンの生成について. 鈴木桃太郎, 宮崎正藏, 高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 744—749 (япон.)

Исследован процесс образования O_3 из O_2 при тихом разряде.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 3905. T. Katsurai

539. Зависимость Йоши-эффекта от частоты приложенного напряжения. Дешмукх (Dependence of Joshi effect on the frequency of the applied voltage. Deshmukh M. B.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 472—473 (англ.)

540. Уравнение Вернера для низкочастотного тихого разряда в водороде. Джатар (Werner's equation for low-frequency silent electric discharge in hydrogen. Jatar D. P.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1273—1274 (англ.)

541. Стробоскопические исследования формирования во времени, оптической абсорбции и послесвечения управляемой искры. Калкер (Stroboskopische Untersuchungen über den zeitlichen Aufbau, die optische Absorption und das Nachleuchten gesteuerter Funkenentladungen. Calker Jan van), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 662—670 (нем.; рез. англ., франц.)

Процессы, происходящие в искре (И) в течение всего времени разряда, разделяются на три фазы: зажигания, дуговую и затухания, и изучаются раздельно с помощью стробоскопа. Исчезновение характеристич. линий поглощения в-ва электродов в спектре поглощения паров канала И объясняется окислением электродов атмосферным O_2 с образованием плотного покрытия их поверхности пленкой окисла. Свечение, наблюдаемое в канале И после прекращения разряда, объясняется свечением паров активного N_2. Наблюдаемое после полного прекращения разряда быстрое движение в канале И большого кол-ва маленьких светящихся частичек указывает на наличие сильных газовых потоков в искровом промежутке. В. Лыгин

542. Периодические явления при вырывании металла с поверхности многокомпонентной системы. Эккер (Periodische Erscheinungen bei der Metallablösung an der Oberfläche von Mehrstoffsystemen. Ecker G.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 4, 219—230 (нем.; рез. англ.)

Развивается теория наблюдавшихся ранее (Kaisen H., Sohm M., Spectrochim. acta, 1942, 2, 258), периодических явлений при вырывании металла с электрода из сплава потоком ионов. В. Урбах

---

543 К. Электропроводность электролитов. Дармуа (Conductibilité des électrolytes. Darmois Eugène. Paris, Centre docum. univ., 1955, 144 pp., ill.) (франц.)

544 К. Электрохимические методы. Дармуа (Manipulations d'électrochimie. Darmois Geneviève. Paris, Centre docum. univ., 1955, 66 p., ill.) (франц.)

---

545 Д. Стандартный электрод для ионов металлов. Ломан (An indicator electrode for metal ions. Lohman Fred H. Abstrs. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 405—406 (англ.)

546 Д. **Измерение и значение чисел переноса в расплавах солей. Лейти** (Measurement and significance of transport numbers in fused salts. Laity Richard W. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 401 (англ.)

547 Д. **Анодное растворение и электрополировка меди в фосфорной кислоте. Джайлс** (Anodic dissolution and electropolishing of copper in phosphoric acid. Giles Frederick Harvey, Jr. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2549 (англ.)

548 Д. **Исследование анодных осадков, образующихся при электролизе растворов некоторых солей таллия. Староверова В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гор. пед. ин-т, М., 1956

549 Д. **Влияние физико-химических факторов на электродные процессы на амальгамном капельном электроде в присутствии камфоры в растворе. Загайнова Л. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский ун-т, Свердловск, 1956

550 Д. **Полярографическое поведение иона водорода в индивидуальных и смешанных растворителях. Бондаренко Н. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Кишиневск. ун-т, Кишинев, 1956

---

551 П. **Ионные электрохимические реакции. Арнолд, Моне** (Ionic electrochemical reactions. Arnold Harold Wilfred, Monet Gilbert P.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2721171, 18.10.55

Предлагается проводить ионные электрохим. р-ции путем пропускания тока через ряд водн. р-ров электролитов, разделенных попеременно мембранами, которые непроницаемы либо для анионов, либо для катионов. По крайней мере один промежуточный р-р представляет собой р-р соединения с мол. весом не менее 200. У этого соединения все ионы одного знака настолько велики, что мембраны для них непроницаемы, тогда как ионы противоположного знака достаточно малы и могут проходить через мембраны. Указанный р-р отделен от смежных р-ров с анодной стороны мембраной, непроницаемой для катионов, а с катодной стороны — мембраной, непроницаемой для анионов.

И. Ерусалимчик

См. также: Электроосаждение металлов 1515, 1516, 1536—1538. Коррозия 1512, 1526, 3201, 3204, 3205, 3215, 3227, 3232. Полярография 431, 1005, 1198, 1295, 1335, 2915, 3018; 45—49Бх, 55Бх, 209Бх, 683Бх, 684Бх, 903Бх. Хим. источники тока 1527, 1528. Электропроводность 363, 383, 385, 417, 423, 500. Методика электрохим. измерений 1334. Др. вопр. 329, 343, 507, 1212, 1234

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

552. **Метод определения поверхностного натяжения твердых веществ по температуре плавления их в тонком клине. Силл, Скапский** (Method for the determination of the surface tension of solids, from their melting points in thin wedges. Sill Richard C., Skapski Adam S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 644—651 (англ.)

Установлена связь между понижением ΔT т-ры плавления в-ва в тонкой клиновидной щели и его свойствами, справедливая в тех случаях, когда краевой угол смачивания стенок щели жидкой фазой равен нулю: $\Delta T = 2T_m(\sigma_S - \sigma_L)/\rho_S Q_f h$, где T_m — нормальная т-ра плавления, σ_S и σ_L — поверхностное натяжение соответственно в твердом и жидком состояниях, Q_f — теплота плавления и ρ_S — плотность твердой фазы в-ва, а h — толщина клина у границы между твердой и жидкой фазами. По понижению т-ры плавления в такой щели, образованной оптически плоскими поверхностями стекла и стали, вычислено σ_S для миристиновой к-ты: 116 ± 10 *эрг/см²* и стеариновой к-ты: 180 ± 10 или 135 ± 6 *эрг/см²* в зависимости от ориентации ее кристаллов относительно поверхности раздела. Таким образом, показано, что разные грани кристаллов стеариновой к-ты обладают различным поверхностным натяжением. Дан анализ влияния примесей влаги и менисков, образующихся на торцах клина, на точность результатов.

А. Кошевник

553. **Влияние диэлектрической проницаемости на маслянистость смазочных веществ в присутствии углекислоты при разных давлениях. Воловик, Лазарр** (Étude de l'onctuosité des lubrifiants en présence du gaz carbonique CO_2 en fonction des constantes diélectriques et á des pressions variées. Volovick Grégoire, Lazarre Flavien), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1986—1988 (франц.)

В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1955, 42711; 1956, 18914), изучено влияние CO_2, растворенной в смазочных маслах, при 25° и давлении p 0—60 *ат* на диэлектрич. проницаемость ε и маслянистость φ нескольких образцов масел. Опыты велись в условиях равновесия между CO_2 и маслом. С повышением p, ε и φ убывают. Так, для образца незамерзающего масла при повышении p от 0 до 60 *атм* ε убывает от 2,302 до 2,208, а φ — от 0,280 до 0,087.

Н. Фукс

554. **Новый термодинамический метод определения сил сцепления между жидкостью и твердым телом. Андреев Ю. Н.,** Науч. тр. Моск. полиграф. ин-та, 1955, 3, 91—111

Рассматривая упрощенную схему взаимодействия жидкости с поверхностью нерастворимого в ней твердого тела, автор выводит ур-ние для равновесия растекания $A_1 + A_2 = A_3 + A_4$ (1), где A_1 — работа взаимодействия между молекулами жидкости и тела, A_2 — работа понижения центра тяжести растекающейся капли, A_3 — работа увеличения суммарной поверхности капли при растекании, A_4 — работа сил трения при растекании. Для расчета A_4 определяют коэфф. трения μ опытами со скользящими по наклонной плоскости каплями. Для эксперим. проверки ур-ния (1) построен прибор, позволяющий определить предельный размер капли, не скатывающейся с пластинки из испытуемого материала при переворачивании ее на 180°. Статистич. методом, по результатам более чем тысячи опытов, рассчитаны величины адгезии A воды на поверхностях парафина, текстолита, стекла, мрамора разных сортов и ряда металлов, а также спирта, анилина, монобромнафталина и глицерина на парафине, дуралюмине и мраморе. В ряду жидкостей с ростом поверхностного натяжения σ A растет, достигает максим. значения A_μ при некотором σ_μ, а затем уменьшается. Полученные результаты хорошо описываются эмпирич. ф-лой $A = A_\mu \exp[-(1/A_\mu\sigma)(\sigma - \sigma_\mu)^2]$ (2).

И. Слоним

555. **Смачивание технического полиметилметакрилата; адсорбция ионизированных и неионизированных соединений с длинной цепью. Гуасталла** (Mouillage du polymétacrylate de méthyle commercial; adsorption de corps á longue chaîne ionisés et non ionisés. Guastalla Lina, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3074—3077 (франц.)

Изучено смачивание тщательно очищенных пластинок технического полиметилметакрилата (I) водой и водн. р-рами. Измерены величины поверхностного натяжения, натяжения «адгезии входа» τ_e (т. е. работы, получаемой при смачивании 1 *см²* поверхности) и натяжения «адгезии выхода» τ_s (т. е. работы, затрачиваемой при удалении жидкости с 1 *см²*) при разной конц-ии р-ров *C*. Вода плохо смачивает I, и результаты измерений недостаточно воспроизводимы; средние значения $\tau_e = 17$ *дн/см*, $\tau_s = 54$ *дн/см*; краевой угол при смачивании равен 76°, при удалении жидкости 42°. Анализ кривых $\tau = f(C)$ для $0{,}05—1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M* р-ров диссоциированных соединений с цепью C_{12} (анионного лаурилсульфата Na и катионного лаурилтриметиламмонийбромида) показывает, что адсорбция их происходит при погружении I в р-р, десорбция — при удалении жидкости. Неионизированные соединения — лауриновая к-та в 0,01 н. HCl и спирты C_7, C_{14}, C_{18} — адсорбируются при вынимании пластинки I из р-ра и десорбируются при смачивании. И. Слоним

556. Новые данные о поверхностных свойствах карбоксиметилцеллюлозы. Штюпель (Neue Ergebnisse über das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose. Stüpel H.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 459—462 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследован механизм действия карбоксиметилцеллюлозы (I) в процессах отмывания загрязнений. С помощью флюоресцентной микроскопии (ФМ) в УФ-свете обнаружено, что в обычных условиях отмывания, т. е. в нейтр. среде при конц-ии I $c = 0{,}025—0{,}1$ *г/л* I адсорбируется не на текстильных волокнах, а только на частицах загрязнений: саже, пыли, жире, силикатах и их смесях. Отсутствие адсорбции I наблюдается как на целлюлозных, так и на протеиновых волокнах. Этот неожиданный и противоречащий общепринятым представлениям результат подтверждается тем фактом, что I не вытесняется поверхностно-активными соединениями с поверхности волокон, и опытами Штавитца с сотрудниками (РЖХим, 1956, 6539), доказавшими, что в условиях отмывания I, содержащая радиоактивный изотоп C_{14}, не адсорбируется на волокнах целлюлозы. Исходя из представления об адсорбции I на загрязнениях, автором предложена рабочая гипотеза о механизме действия I. С помощью ФМ выяснено также, что адсорбция I на волокнах происходит и в нейтр. среде, но при очень высоких конц-иях $c \geqslant 5$ *г/л*; особенно же активно и полностью I адсорбируется на текстильных волокнах в кислой среде. М. Лиц ец

557. Выползание растворов солей. IV. Ингибирующее действие ионов алюминия и выползание электролитов. Хирано (鹽類溶液のクリーピングに關する研究.第4報.共存 AL³⁺の妨害作用及び電解的クリーピングについて・平野康一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 805—809 (япон.)

Выползание KNO_3 на стеклянном стержне значительно замедляется в присутствии небольшого кол-ва ионов Al^{3+} и полностью прекращается, если кол-во (в молях) Al^{3+} превышает значение, удовлетворяющее соотношению: $[Al^{3+}]/[KNO_3] = 5 \cdot 10^{-5}$. Этот эффект обсужден с точки зрения избирательной адсорбции Al^{3+} на поверхности стекла. Сообщение III см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 522. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 9, 5925. T. Katsurai

558. Исследование аномальной дисперсии адсорбированных пленок методом эллипсометрии. Бартелл (Observation of anomalous dispersion of adsorbed films by ellipsometry. Bartell L. S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1108 (англ.)

По изменениям фазы и амплитуды эллиптически поляризованного света после отражения его от непрозрачной поверхности (хромированное покровное стекло), покрытой адсорбционной пленкой взвешенного в коллодии родамина B (I) с эквивалентной толщиной ~5 Å, вычислен показатель преломления р-ра I, обнаруживший при $\lambda \approx 556$ *mμ* аномальную дисперсию, величина которой указывает на незначительное отличие коэфф. экстинкции I в слое молекулярной толщины от объемного значения. На этом основании сделан вывод, что описанный метод может быть применен для изучения состояния адсорбированных молекул на непрозрачных в-вах, напр. на электродах и т. п., и расширен на УФ и ИК-области. З. Высоцкий

559. О влиянии окисных пленок на адсорбционный эффект облегчения пластических деформаций поликристаллического алюминия. Горюнов Ю. В., Ямпольский Б. Я., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 6, 827—829

Исследовано влияние тонких естественных окисных пленок (ОП) (РЖМет, 1956, 2680; РЖХим, 1954, 22913), образующихся при выдерживании Al-проволоки во влажном воздухе, на ее деформационное поведение при растяжении в воде и 1 н. KOH с добавками (0,75%) бутилового спирта. Показано, что течение проволоки в р-ре KOH облегчается за счет растворения ОП, упрочняющих образец. В присутствии спирта имеет место адсорбционный эффект понижения прочности металла, причем в р-ре он проявляется сильнее, чем в воде. Это объясняется авторами тем, что в щел. р-ре действию адсорбционно-активной среды подвергается большое число поверхностных дефектов на металле, которые в воде частично блокированы ОП. А. Таубман

560. Статистика адсорбционного монослоя с отталкивательным взаимодействием между адсорбированными частицами. Кастелейн (The statistics of an adsorbed monolayer with repulsive interaction between the adsorbed particles. Kasteleijn P. W.), Physica, 1956, **22**, № 5, 397—407 (англ.)

С помощью статистич. метода, используя некоторые приближения, автор теоретически исследовал свойства адсорбционного монослоя (АМ). Предполагается, что адсорбирующая поверхность образована двухмерной решеткой адсорбционных центров, которая подразделяется на две подрешетки *A* и *B* таким образом, что ближайшими соседями любого центра *A* являются центры *B* и наоборот; между каждыми двумя соседними адсорбированными частицами существует отталкивательное взаимодействие, а взаимодействие более далеких соседей отсутствует; адсорбция протекает в монослое, причем без диссоциации или ассоциации частиц; каждая частица занимает один центр, а каждый центр не может быть занят более чем одной частицей. Показано, что при достаточно низкой т-ре в АМ с ростом давления *p* газа над ним должны наблюдаться 2 фазовых перехода; по достижении нижнего предельного значения $p = p_-$ неупорядоченный АМ превращается в упорядоченную фазу, в которой одна из подрешеток покрыта плотнее; далее при $p = p_+$ вновь происходит разупорядочение и равномерное распределение адсорбата между *A* и *B*. Полная энергия *E* и степень покрытия θ в обоих точках перехода непрерывны, но производные $dE/d\theta$ и $d\theta/dp$ испытывают здесь разрыв. Выведено ур-ние изотермы адсорбции и выражение для теплоты адсорбции в зависимости от θ. З. Высоцкий

561. Адсорбция натрия стеклянными стенками, нагретыми до 120°. Броссель, Моссе, Винтер (Absorption du sodium par des parois de verre chauffées á 120° C. Brossel Jean, Mosser Jean-Louis, Winter Monique, m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 10, 814—815 (франц.)

При возбуждении резонансного свечения Na-паров в сосудах из разных сортов стекла (пирекс, боросиликатного и свинцового) при 120° наблюдаются периоды запаздывания появления свечения, зависящие от материала сосудов. Это объясняется адсорбцией паров Na стеклом, что следует иметь в виду при колич. опытах с использованием резонансного свечения Na.

В. Анохин

562. Об истинной природе изображений отдельных молекул кислорода, описанных в работе Бекера и Брандеса. Третьяков И. И., Рогинский С. З., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 6, 857—858

Показано, что двойные, четверные и более сложные пятна, появляющиеся на экране электронного проектора с монокристаллич. вольфрамовым острием (РЖХим, 1956, 22130), вызваны не адсорбированным кислородом или каким-либо другим 2-атомным газом, введенным в систему, а, по-видимому, связаны с загрязнениями, выделяющимися со стеклянных стенок прибора.

А. Золотаревский

563. Адсорбционные измерения при очень низких давлениях. Уагенер (Adsorption measurements at very low pressures. Wagener S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 567—573 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим 1956, 61980) весьма чувствительным ($\sim 10^{-5}$ *мг*, т. е. $\sim 10^{-3}$ монослоя на 1 *см*^{2}) методом при давл. $p < 10^{-6}$ *мм* рт. ст. и т-рах 78—580° K измерены скорости v адсорбции газов на тонких сублимированных пленках металлов. CO и CO_2 хемосорбируются на Ba, Sr и Ni с $v \approx 5$ *л/сек·см*^{2}, на Mg, Al очень слабо (с $v < 5$ *см*^{3}*/сек·см*^{2}), а на Ag совсем не сорбируются. Для O_2 на Ba $v = 0{,}3$ *л/сек·см*^{2}, для H_2 $v = 50$ *см*^{3}*/сек·см*^{2} и N_2 $v = 1$ *см*^{3}*/сек·см*^{2}. По измеренным начальным значениям v_0 вычислены коэфф. аккомодации на Ba, равные для CO, CO_2, O_2, H_2 и N_2 соответственно 0,4, 0,6, 0,02, 0,001 и 0,0003. Пленки металлов пористы и с увеличением их толщины d диффузионные затруднения сказываются сильнее, причем имеет место как кнудсеновская, так и поверхностная диффузия. Адсорбция растет с d и т-рой. По температурной зависимости v_0 вычислены энергии активации E; для CO, CO_2 и O_2 на Ba $E < 0{,}2$, а для N_2 $E = 4$ *ккал/моль*. В случае CO и CO_2 v в значительном интервале не зависит от θ, что согласуется с представлением (РЖХим, 1956, 28665, 71333) о том, что первой стадией хемосорбции является физ. адсорбция. Полученные результаты подтверждают точку зрения о том, что хемосорбция обусловлена вакантными местами в d-оболочках (Ba и Sr) и ее нет в случае заполненных d-оболочек (Mg).

З. Высоцкий

564. Ступенчатые изотермы адсорбции и влияние параметров кристаллической решетки адсорбента на эти изотермы. Бонтен, Дюваль, Летор, Суни (Isotherme d'adsorption «a marches» et influence des paramètres cristallins de l'adsorbant sur ces isotehrmes. Bonnetain Lucien, Duval Xavier, Letort Maurice, Souny Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1979—1981 (франц.)

Обнаружено, что изотермы адсорбции (ИА) CH_4 при —195° на MoO_3, $CdBr_2$, $MnBr_2$, $NiBr_2$, CoJ_2 и PbJ_2 в области завершения 2-го монослоя ($0{,}3 \leqslant p/p_s \leqslant 0{,}5$) имеют почти вертикальные ступеньки, как это ранее наблюдалось авторами (C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 1353) для природного и искусств. графита, MoS_2, $CdCl_2$, CdJ_2, и $MgBr_2$. Исходя из теории фазовых переходов в монослое Фаулера и Гуггенгейма, согласно которой силы, вызывающие фазовый переход, максимальны, когда расстояние между соседними центрами адсорбента (d_1) наиболее близко к расстоянию между молекулами в кристаллич. решетке адсорбата (d_2), авторы сопоставили d_1 всех исследованных адсорбентов с d_2 CH_4 и нашли, что за исключением MoS_2 d_1 отличается от d_2 CH_4 не более чем на 10%; при этом чем отклонение больше, тем при большем p/p_s наблюдается вертикальный скачок на ИА. Все эти адсорбенты слоистой структуры, отчего их адсорбирующие поверхности кристаллографически (совпадение с плоскостями спайности) и химически (внешний слой — крупные анионы неметаллов, экранирующие катионы) однородны.

З. Высоцкий

565. Кислородные комплексы активных углей. Пури, Майер, Шарма (Oxygen complexes of charcoals. Puri Balwant Rai, Myer Y. P., Sharma Lekh Raj), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R30—R31 (англ.)

Образцы активных углей из скорлупы кокосовых орехов (I), сахарозы (II) и сосновой древесины (III) эвакуировались при различных т-рах в интервале 0—1200°. Выделяющийся газ анализировался, и измерялось поглощение $NaOH$ и $Ba(OH)_2$ из 0,2 н. р-ров образцами I—III. При 1200° I теряет $\sim$20% (по весу) O_2 в форме CO_2, CO и H_2O; II — несколько больше, а III — меньше. Показано, что уменьшение поглощения щелочи с ростом т-ры прокаливания I—III совпадает с кол-вом CO_2, выделяющегося из них. Авторы предполагают, что активные угли содержат 2 типа кислородных комплексов: 1) реагирующих со щелочью и разлагающихся при 300—600° с выделением CO_2 (строение: молекула O_2 фиксирована на «активном» атоме C и 2) более стойких, разлагающихся при т-рах 600° с выделением CO (группы OH, фиксированные на «активном» атоме C и выделяющие при нагревании сначала H_2O, а затем эквивалентное кол-во CO).

З. Высоцкий

566. Изучение хемосорбции кислорода на PbS с помощью измерений электропроводности при переменном токе. Силвер, Хоннолд (Alternating current conductivity study of oxygen chemisorption on PbS. Silver M., Honnold V. R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1280—1281 (англ.)

Описанным ранее (Hintenberger H., Z. Naturforsch., 1946, **1**, 13) методом изучено влияние O_2 на зависимость сопротивления слоя PbS от частоты переменного тока при давл. $3 \cdot 10^{-7}$—760 *мм* рт. ст. При каждом давлении O_2 слой выдерживали 30 мин. при 110° и после охлаждения и откачивания газа измеряли сопротивление при постоянном токе и переменном токе частотой до 10^8 *гц*. Анализ результатов указывает на неоднородность слоя (РЖФиз, 1955, 4969): хемосорбция O_2 происходит на центрах, обладающих различной активностью.

И. Слоним

567. Электростатическая десорбция. Мюллер (Field desorption. Müller Erwin W.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 618—624 (англ.)

Исследована десорбция Ba, Th, O_2, Li, Na, Te, N_2 и фталоцианина (I) под действием поля в электронном проекторе с обращенной полярностью, в зависимости от напряженности поля E, т-ры и степени покрытия. Десорбция Ba, Th и O_2 происходит соответственно при $E = 1 \cdot 10^7$, $2 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$ *в/см*. Хемосорбированный слой кислорода десорбируется с грани (011) W в интервале E 480—500 *Мв/см*, второй слой кислорода десорбируется при $E > 420$ *Мв/см*. Щел. металлы легко десорбируются при 60—80 *Мв/см*. Десорбция Te начинается при 280 *Мв/см*, второй слой N_2 десорбируется при 350 *Мв/см*, а хемосорбированный слой при $\sim$500 *Мв/см*. Молекулы I десорбируются при 150 *Мв/см*. Колич. интерпретация измерений показывает, что десорбцию можно рассматривать как испарение ионов, при котором энергетич. барьер уменьшается эффектом Шоттки.

А. Хейнман

568. **Изотермы, изобары и изостеры диборана на нитриде бора и на палладированном активном угле.** Бичелл, Велорик (Adsorption isotherms, isobars and isosteres of diborane on boron nitride and palladium on charcoal. Beachell Harold C., Valoric Harold S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 102—103 (англ.)

Объемным методом измерены изотермы (изобары, изостеры) B_2H_6 на нитриде бора (I) при давл. 18—75 *см* рт. ст. в интервале т-р 180—315°К и на палладированном активном угле (II) при 30—70 *см* рт. ст. и 200—300° K. Все изотермы практически обратимы, причем на II они линейны, а на I становятся линейными при понижении т-ры. С ростом т-ры адсорбция непрерывно уменьшается, что свидетельствует о физ. адсорбции. Изостеры ($\ln P$, $1/T$) линейны, причем изостерич. теплота адсорбции q в случае II убывает с ростом степени заполнения θ. В случае I q не зависит от θ и отношение q к теплоте конденсации B_2H_6 равно $\sim$2,6. З. Высоцкий

569. **Сорбция соединений бора на палладии и активном угле.** Бичелл, Ланг (The sorption of boron compounds by palladium and charcoal. Beachell Harold C., Lange Klaus R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 307—308 (англ.)

Объемным методом в интервале от -61 до $+70°$ и при давл. 10—75 *см* рт. ст. измерены изотермы адсорбции (А) B_2H_6, B_2D_6 и $B(CH_3)_3$ на палладиевой черни (I) и активном угле из скорлупы кокосовых орехов (II). I ($S = 5$ *м²/г* по БЭТ) разлагает первые порции B_2H_6; II (1130 *м²/г*) не разлагает, но обнаруживает необратимую А B_2H_6. Промывка I с помощью B_2H_6 и восстановление II при 350° H_2 устраняют необратимые явления. А на I лучше описывается ур-нием Фройндлиха, а на II — ур-нием Лангмюра. Вычисленные по изотермам изостерич. теплоты q равны для А B_2H_6 на I 1—2, а на II 5—10 *ккал/моль*. Отсюда и из малого значения изотопного эффекта сделан вывод о физ. характере А даже на II, несмотря на большую q. З. Высоцкий

570. **К определению удельной поверхности дисперсных материалов методом адсорбции метиленовой сини из водных растворов.** Бабин П. Н., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 97—102 (рез. казах.)

Исследована пригодность метода адсорбции метиленовой сини из водн. р-ров для определения уд. поверхности измельченных карбонатных и силикатных пород. Конц-ия р-ров после адсорбции определялась сравнением со стандартным р-ром в колориметре Дюбоска. Средний размер частиц доломита, серпентинита, кальцита и полевого шпата изменялся от $\leqslant$0,040 до 1—2 *мм*. Для порошков, содержащих частицы размером $>$0,2 *мм*, получаются завышенные значения уд. поверхности, а при определении этой величины для порошков более тонкого помола необходимо центрифугирование или длительное (20—24 час.) отстаивание образующейся суспензии. А. Кошевник

571. **Определение поверхности дикальцийфосфата методом изотопного обмена.** Каро, Хилл (Determination of surface area of dicalcium phosphate by isotope exchange. Caro J. H., Hill W. L.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 5, 436—438 (англ.)

Разработан метод определения уд. поверхности S тонкоизмельченного дикальцийфосфата (I), основанный на изотопном обмене испытуемого образца с р-ром, содержащим радиоактивный P^{32}. 2—10 *г* I встряхивают 3 мин. в политеновом сосуде со 100 *мл* р-ра, содержащего 25 γ P в 1 *мл* и кол-во P^{32}, достаточное для получения активности в 100 отсчетов в 1 сек. на 25 *мл*. Отделяют 35 *мл*, центрифугируют 1,5 мин. при 10 000 *g*, фильтруют и определяют оставшуюся активность. Определение повторяют несколько раз через 30—60 мин. и по кривой изменения активности р-ра рассчитывают кол-во ε способного к обмену P. Определена S ряда образцов I методом БЭТ и показано, что одному *м²* уд. поверхности соответствует 145$\pm$5 γ способного к обмену P. При определении S по ε, если пользоваться этим пересчетным множителем, достигается точность порядка 20%. И. Слоним

572. **Капиллярная структура каменных углей.** Бонд (Capillary structure of coals. Bond R. L.), Nature, 1956, **178**, № 4524, 104—105 (англ.)

На основании измерений теплоты смачивания, адсорбции и кажущейся плотности, проведенных с рядом органич. в-в и дилатометрич. жидкостей для антрацита, коксующегося и длиннопламенного углей, предложена модель капиллярной структуры углей. Ультратонкая структура состоит из системы плоских полостей размером 40—60А, соединенных лабиринтом капилляров-сужений. Распределение капилляров по ширине бимодально, с группами 10—20 и 15—30А. Ультратонкая структура обладает свойствами молекулярного сита; ее поверхность соответствует 95% всей внутренней поверхности, а объем — 50—80% всего внутреннего свободного объема. Остальной внутренний свободный объем связан микротрещинами значительно большего размера. И. Слоним

573. **Испарение жидкости из сообщающихся капилляров и основной закон перемещения влаги в капиллярно-пористом теле.** Лебедева В. К., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 5, 1064—1069

Исследовано испарение воды из горизонтальных и вертикальных одиночных и сообщающихся капилляров различного диаметра, моделирующих капиллярно-пористое тело (КПТ). Экспериментально показано, что в период постоянной скорости сушки влага перемещается к поверхности КПТ в основном в виде жидкости и испарение идет на поверхности, а в последующий период падающей скорости сушки — в виде пара, причем поверхность испарения углубляется в КПТ, но не фронтально, так как тонкие капилляры еще наполнены жидкостью, а широкие уже опустошены. С помощью ряда упрощающих предположений получено ур-ние, связывающее давление пара над КПТ с его влажностью и позволяющее вывести основной закон перемещения влаги в КПТ. Результаты теоретич. расчетов согласуются с опытными данными для коэфф. влагопроводности глины при различных т-рах. З. Высоцкий

574. **Адсорбционные свойства отбеливающих земель Саратовской области.** Слисаренко Ф. А., Тимофеева Е. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 847—850

Изучена адсорбция метиленовой сини из водн. р-ра на различных образцах глин и опок Саратовской обл. При взбалтывании суспензии с р-ром красителя адсорбционное равновесие наступает через 70 мин. Зависимость адсорбции от конц-ии подчиняется ур-нию изотермы Фрейндлиха. Обработка глин р-рами 0,1—1 н. NaOH или HCl вызывает перезарядку частиц и значительно снижает степень адсорбции. Также снижается адсорбционная способность после термич. обработки при т-рах $>$400°, по-видимому, из-за обезвоживания гидратов окислов. И. Слоним

575. **Сорбция фосфорной кислоты типичными составными частями почвы.** Дёринг (Untersuchungen über die Phosphorsäure-Sorption an typischen Bodenbestandteilen. Döring H.), Chem. Erde, 1956, **18**, № 1—2, 31—46 (нем.)

В результате систематич. исследований установлено, что бентонит и каолинит сорбируют H_3PO_4 в кол-вах, уменьшающихся с ростом конц-ии р-ра, но с возрастающей прочностью. При этом имеет значение присутствую-

щий катион: из Na-солей сорбируется больше ионов фосфата, чем из K-солей, вероятно, вследствие большего расклинивающего действия при внедрении сильнее гидратированных ионов между слоями кристаллитов глины. Чистые гидраты полуторных окислов обладают большей сорбционной емкостью, чем глины. Гидроокись Fe обладает большей сорбционной способностью, чем гидроокись Al. Глины с большим значением отношения $Fe : SiO_2$ сорбируют больше фосфатов. Скорость адсорбции велика (в особенности на гидроокиси Fe): через 1 час достигается предельное насыщение. В сорбции P_2O_5 глинами существенную роль играют, по-видимому, поверхностные корки гидроокиси Fe, образующиеся в природных условиях. Присутствие гуминовых к-т влияет на сорбцию фосфорной к-ты; по-видимому, происходит конкуренция обеих к-т за сорбционные места. В. Анохин

576. **Адгезия амфипатических молекул на твердых поверхностях. Шулман, Уотерхаус, Спинк** (Adhesion of amphipathic molecules to solid surfaces. Schulman J. H., Waterhouse R. B., Spink J. A.), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 77—95 (англ.; рез. нем.)

Методами измерения коэфф. трения и краевых углов на поверхности раздела масло — вода и с помощью электронной микроскопии и микрофотографии изучена адсорбция поверхностно-активных в-в (ПАВ): додецилсульфата Na (I), додецилфосфата Na, бромистого додецилтриметиламмония, бромистого цетилтриметиламмония и каприловой к-ты, из водн. р-ров на свежих электрополированных поверхностях Cu, Al и Fe. Показано, что свойства адсорбционных монослоев молекул ПАВ на поверхности раздела твердое тело — р-р аналогичны свойствам монослоев на поверхности раздела воздух — р-р, образующихся при р-ции между ПАВ и ионами металла из р-ра. В обоих случаях, в зависимости от pH р-ра, имеет место один из следующих процессов: 1) физ. адсорбция ПАВ; 2) хемосорбция ПАВ (улучшающая смазочное действие пленки); 3) флоккуляционная адсорбция, при которой на поверхности металла адсорбируется либо осадочный слой мыла, либо слой нерастворимого неорганич. соединения металла ($Fe(OH)_3$ и т. п.) с последующей адсорбцией органич. ионов; 4) сенсибилизированная адсорбция двойной смеси ПАВ (напр., **I** с холестерином), при которой вначале хемосорбируется **I**, а затем адсорбируется холестерин, образующий прочный комплекс с **I**; в этом случае адсорбционная пленка значительно прочнее и обладает наибольшим смазочным и антикоррозионным действием. Предложен новый метод нанесения нерастворимых монослоев на поверхность металла. З. Высоцкий

577. **К вопросу о поглощении красителей гелями поливинилпиролидона. Брейтенбах, Вольф** (Zur Kenntnis der Farbstoffaufnahme durch Polyvinylpyrrolidongele. Breitenbach J. W., Wolf Elisabeth), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 217—226 (нем.; рез. англ.)

Изучено равновесие в системах, образуемых гелем поливинилпиролидона (ПВП) с растворами красителей: метилового оранжевого (МО), прочного красного BT (ПК) и бензопурпурина 4B (БП). Поглощение гелем первых двух красителей происходит в соответствии с изотермой адсорбции Лангмюра. Адсорбционная способность геля очень невысока: порядка 0,01 моля красителя на основную молярную единицу цепи полимера, причем никакого стехиометрического соотношения не наблюдается. Степень набухания ПВП (при 20° ~24 ч. воды на 1 ч. ПВП) возрастает с адсорбцией одной молекулы красителя 1000 основными единицами молекулы ПВП на 4% для МО и на 5% для ПК, что авторы приписывают влиянию электрич. заряда, сообщаемого гелю адсорбированными ионами красителя. В отношении БП не удалось достигнуть равновесия адсорбции, набухание ПВП при поглощении БП оказывается значительно более высоким, чем при поглощении МО и ПК. С. Гликман

578. **Исследование механизма растительного дубления в поверхностных слоях. Ланем, Панкхерст** (Surface film studies of the mechanism of vegetable tanning. Lanham A. F., Pankhurst K. G. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 521—528 (англ.)

С помощью ранее разработанной методики (РЖХим, 1956, 63778) исследованы поверхностные давления (π), потенциал (V) и вязкость (η) монослоев коллагена (**I**) и *н*-метоксиметилнайлона (**II**) на разб. р-рах двух видов таннина (**III**) при pH 2—11. Показано, что взаимодействие **I** с **III** сопровождается конденсацией монослоев, сильным увеличением их η и одновременным снижением V, причем эти эффекты не зависят от конц-ии **III** в подкладке. Эти изменения π и η характеризуют образование в монослое поперечных связей в результате его поверхностного дубления, аналогичного объемному дублению, вызывающему сшивание полипептидных цепей белка молекулами **III**. Наиболее резко изменения π и η проявляются в области pH 3—7, изменение же V достигает максимума при pH 6,5 и при pH 3 падает до нуля. При pH <3 и pH >7, когда происходит ионизация функциональных групп **III** и **I**, их взаимодействие резко ослабляется, вследствие взаимного отталкивания этих групп. Из сказанного следует, что взаимодействие **I** и **III** осуществляется не кулоновскими силами, а через водородные связи между фенольными гидроксилами **III** и акцепторными (карбонильными, кетоимидными и др.) группами **I**. Неионный характер сил, лежащих в основе поверхностного дубления, подтверждается тем, что аналогичные результаты изменения π, η и V при взаимодействии с **III** дает и **II**, не содержащий ионных групп, а также **I** и **II** при взаимодействии с водорастворимой резорцин-формальдегидной смолой в подкладке (вместо **III**). А. Таубман

579. **Литература по флотации руд и углей в тяжелых жидкостях** (1948—1954 гг.). **Вада, Масима** (重液選鑛，選炭に關する文獻集 (1948—1954). 和田正美, 眞島宏）, 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 813, 129—135 (япон.)

Обзор. Библ. 299 назв. В. Анохин

580. **Основные закономерности флотационного процесса. Белоглазов К. Ф. Современное состояние теории флотационного процесса. Митрофанов С. И. Обзор дискуссии по докладу профессора К. Ф. Белоглазова „Основные закономерности флотационного процесса“.** Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, **32**, № 3, 23—35; 37—54; 55—81

Доклады и дискуссия на семинаре в Ленинградском горном ин-те, происходившем в марте-апреле 1951 г. В. Анохин

581. **Изучение физико-химических свойств некоторых органических флотационных реагентов и их солей с ионами тяжелых цветных металлов. Каковский И. А.,** Тр. Ин-та горн. дела АН СССР, 1956, **3**, 255—289

Рассмотрены некоторые физ.-хим. и термодинамич. свойства серусодержащих флотореагентов и их солей, имеющие значение для процесса флотации. Значительная часть приведенного в статье материала опубликована автором ранее (Диссертация, Свердловск, 1949; Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд.-во АН СССР, 1950, стр. 113; Тр. 2-й научно-технической сессии Ин-та «Механобр». Металлургиздат, 1952, стр. 293). Н. Фукс

582. Адсорбционные свойства углеводородов. Киселев А. В., Успехи химии, 1956, **25,** № 6, 705—747

Обзор литературных данных, относящихся главным образом к теоретич. обоснованию методов хроматографич. разделения смесей углеводородов (нефтей и нефтепродуктов). Библ. 111 назв. В. Анохин

583. Кислотные свойства кварца. Готс, Андерсон (Acidic properties of quartz. Goates J. Rex., Anderson Kenneth), Soil Sci., 1956, **81,** № 4, 277—282 (англ.)

Мелкоизмельченный кварц титровался р-ром $NaOC_2H_5$ в абс. спирте (с целью уменьшения растворимости SiO_2) и параллельно водн. р-ром NaOH. Титрование производилось в отдельных навесках для каждой точки кривой, путем прибавления к ним отмеренного объема титрованного р-ра, выдерживания 18 час. до наступления равновесия, центрифугирования и определения pH и активности Na^+ в водн. р-рах с помощью глиняного мембранного электрода, или путем спектрального определения Na в равновесном неводн. р-ре. В согласии со структурными представлениями, обнаружено два типа кислотных групп: единичные группы OH, связанные с атомами Si на кристаллич. гранях, и парные группы OH, связанные с угловыми атомами Si. Результаты титрования водн. р-ром NaOH хорошо согласуются с ур-ниями Кука (РЖХим, 1953, 6269). Сравнение численных значений параметров, вычисленных по этим ур-ниям для SiO_2, со значениями для глинистых минералов приводит к выводу, что хотя природа анионных групп у SiO_2 и у глин различна, в обоих случаях наблюдается одинаковый механизм поверхностной нейтр-ции. В. Анохин

584. Силикагель, свойства, применение и методы его получения. Неймарк И. Е., Успехи химии, 1956, **25,** № 6, 748—769

Обзор. Библ. 175 назв. В. Анохин

585. Интерламеллярная сорбция на минералах глин. Мак-Юан (Interlamellar sorption by clay minerals. MacEwan Douglas M. C.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources State Calif., 1955, № 169, 78—85 (англ.)

Обзор работ по интерламеллярному набуханию монтмориллонита и других минералов. Обсуждается применение рентгенографич. и других методов изучения и механизм интерламеллярного набухания. Библ. 34 назв. И. Слоним

586. Адсорбция и набухание в системе глина — вода. Баршад (Adsorptive and swelling properties of clay — water system. Barshad Isaac), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources State Calif., 1956, № 169, 70—77 (англ.)

Обзор работ по адсорбции и набуханию глинистых минералов: монтмориллонита, каолинита и др. Рассмотрены системы: глина — пары воды и глина — жидкая вода. Обсуждается термодинамика процессов адсорбции и десорбции воды монтмориллонитом. Библ. 39 назв. И. Слоним

587. Хроматографическое исследование пространственных затруднений у *орто*-замещенных алкилфенолов. Карлтон, Брадбери (Chromatographie study of steric hindrance in *ortho*-substituted alkyl phenols. Carlton Jack K., Bradbury Walter C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 5, 1069—1071 (англ.)

Произведено сравнительное определение значений R_f *о*- и *п*-изомеров метилфенола, этилфенола, изопропилфенола и *трет*-бутилфенола при хроматографии на колонке с силикагелем при проявлении бензолом. Только у *о*-изомеров наблюдается значительное уменьшение сорбируемости (возрастание R_f от 0,26 для фенола до 0,74 для *трет*-бутилфенола) по мере укрупнения радикала-заместителя; у *п*-изомеров R_f изменяется при тех же заместителях от 0,26 только до 0,31. Поскольку наблюдаемая закономерность не может быть объяснена индуктивным влиянием заместителей на ионизацию группы OH и гиперконъюгацией связей, следует заключить, что различие в сорбируемости *о*- и *п*-изомеров обусловлено наличием стерич. препятствий. В. Анохин

588. Теоретические основания хроматографического анализа газообразных углеводородов. Граф, Тот, Генц (Szénhidrogéngázok kromatográfiás meghatározását befolyásoló tényezök vizsgálata. Gráf László, Tóth József, Göncz István), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62,** № 4, 113—118 (венг.; рез. нем.)

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено существование зависимости между величинами $V_{(\text{макс})}$ — объемом газа-разбавителя, при котором максим. конц-ия ($C_{(\text{макс})}$) поглощаемого газа, выходящего из колонки, равна равновесной конц-ии C; m_a — массой слоя адсорбента, через который газ проходит при постоянном значении $C = C_{(\text{макс})}$, $a'(C)$ — производной в данной точке изотермы и v — объемом свободного пространства между зернами в слое сорбента, выражаемой ур-нием $U_g(C) = a'(C) + v$, где $U_g(C) = (V_{(\text{макс})}/m_a)_C$. Показано, кроме того, что и величина $U_G = V_{(\text{макс})}/m_A$, де m_A — масса всего сорбента в слое, подчиняется аналогичной зависимости. Величина U_G может служить удобной характеристикой адсорбционной способности адсорбентов. В. Анохин

589. Исследования по кинетике хроматографии. Имре, Надь (Vizsgálatok a kromatográfia kinetikájáról. Imre Lajos, Nagy Jòzsef), Acta Univ. debrecen., 1955, **2,** 167—175 (венг.; рез. нем.)

Р-ры с бесконечно малой конц-ией радиоактивных катионов (ThB, Ra и MsTh) пропускались через колонки с кристаллич. порошком $BaSO_4$. Колонки разрезались затем на короткие отрезки и измерялась уд. радиоактивность каждого слоя. Послойное распределение активности хорошо согласуется с теоретич. ур-нием $\lg(\delta x_i/\delta m) = \lg \mathring{x}_e - 0{,}4343 i \delta m \cdot k'_0$, где $\mathring{x}_e$ — уд. активность верхнего слоя, i — порядковый номер слоя, k'_0 — коэфф. распределения между сорбентом и р-ром. Это ур-ние применимо и в случае конечной скорости установления равновесия, если ввести дополнительно фактор времени q, численное значение которого может быть установлено теоретически. Выведено также ур-ние для элюирования. Констатируется хорошее согласие теоретически вычисленных величин с опытными. В. Анохин

590. Исследования в области хроматографии на бумаге. I. Факторы, влияющие на значения R_f и S на фильтровальной бумаге, пропитанной реагентами. Чаттерджи, Бхагван (Studies on paper chromatography. I. Factors affecting" R_f" and "S" values in the case of impregnated filter papers. Chatterji A. C., Bhagwan Hari), Z. analyt. Chem., 1956, **149,** № 5, 339—345 (англ.)

Исследование производилось на бумаге, пропитанной KJ или K_2CrO_4 в качестве осаждающих реагентов и различными защитными коллоидами. Определялись значения R_f и S (отношение ширины хроматографич. зоны к ширине исходного пятна) для Pb^{2+}, Hg^{2+} и Ag^+ при промывании 60%-ным водн. этанолом. Для получения воспроизводимых результатов необходимо применять бумажные полоски шириной $\geqslant 2{,}5$ *см* и наносить исходное пятно на непропитанный конец,

отступя не далее, чем на 1 *см* от границы пропитанной части. Чем выше конц-ия нанесенного р-ра нитрата металла, тем ниже значения R_f и S, и если не применяется защитный коллоид, лучшие результаты дают 10%-ные р-ры. На бумагах, пропитанных агар-агаром или желатиной, значения R_f и S ниже, чем на непропитанных, при прочих равных условиях. Такое же действие оказывает и повышение конц-ии пропитывающих р-ров осадителей. Образования ритмич. осадков не наблюдалось. В. Анохин

591. **Об использовании киносъемки для изучения хроматографии на бумаге. Диксмье, Дюпри, Норц** (Sur l'utilisation du cinéma pour une étude de chromatographie sur papier. Dixmier J., Dupuis P., Nortz M.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 4, 129—133 (франц.)

Предложен метод ультрамедленной киносъемки, позволяющей регистрировать и наблюдать в очень короткое время (45 сек.) различные фазы развития хроматограммы, обычно протекающего в течение многих часов. Д. Коднер

592. **Применение радиоактивных изотопов к изучению адсорбции и десорбции неорганических ионов на хроматографирующей окиси алюминия. Ольшанова К. М.,** Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 163—170

Уточнена установленная Швабом с сотр. (Schwab G. M. и др., Angew. Chemie, 1937, **50**: 1938, **51**; 1939, **52**; 1940, **53**) последовательность адсорбируемости неорганич. катионов при хроматографии на Al_2O_3; в этой последовательности вновь установлены (с помощью радиоактивных изотопов) положения Sn^{2+}, Ca^{2+} и K^+. Путем послойного измерения радиоактивности вдоль колонки сорбента построены кривые относительного распределения ряда катионов при их совместном присутствии. Предлагается использовать хроматографию на Al_2O_3 для качеств. анализа катионов, которые по относительной сорбируемости можно разделить на группы: 1) Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}; 2) Mn^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}; 3) Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}; 4) Pb^{2+}, Al^{3+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}; 5) Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}. Для повышения разделяемости некоторых бесцветных катионов применялась интеркаляция, т. е. введение катионов Fe^{3+}, Co^{2+} или Mn^{2+}, обладающих промежуточной адсорбируемостью. Четкости разделения катионов способствует промывание колонки сначала водой, причем отмываются все катионы, сорбированные ниже Fe^{3+}, а затем 2 н. HNO_3, отмывающей все остальные катионы. В. Анохин

593. **Радиохроматографический метод в изучении осадочных хроматограмм. Копылова В. Д.,** Тр. Моск. технол. ин-т мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 170—179

Исследован метод хроматографич. разделения Pb^{2+} и Fe^{3+} из р-ров их солей, основанный на образовании осадков при проявлении хроматограммы фосфатным буферным р-ром на колонках с безводн. Al_2O_3, пермутитом, отбеливающей глиной или сульфоуглем. Использованы радиоактивные индикаторы P^{32}, Ca^{45} и Fe^{59}. Наилучшие результаты получены на колонке с Al_2O_3, но все же полного разделения зон получить не удалось. Делается вывод, что на формирование зон влияет целый ряд факторов: растворимость осадков, прилипание выпавших кристаллов, адсорбция, механич. фильтрация, соосаждение и т. п., сильно осложняющие ход процесса. Полностью отделить удается только ион, образующий наименее растворимый осадок. Длина хроматографич. зоны закономерно (но не линейно) зависит от конц-ии в-ва. В. Анохин

594. **Электрофорез селено- и теллуротионатов на бумаге. Вуд** (Paper electrophoresis of seleno- and tellurothionates. Wood H. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 21, 468—469 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 44738) произведено сравнение электрофоретич. подвижностей анионов $(SeS_2O_6)^{2-}$, $(SeS_4O_6)^{2-}$ и $(TeS_4O_6)^{2-}$ с анионами соответствующих политионатов. Найдено, что замещение атома S атомом Se снижает подвижность анионов в меньшей степени, чем при замещении атомом Te. Каждое из в-в образует единичное пятно, что указывает на их хим. индивидуальность. В. Анохин

595. **Противоточный электрофорез на бумаге. III. Продольный поток жидкости через бумагу при выключенном токе. Дворжак, Грубнер** (Protiproudová elektroforesa na papíře. III. Tečný průtok kapaliny papírem za bezproudového stavu. Dvořák Jiří, Grubner Otto), Chem. listy, 1956, 50, № 1, 36—42 (чеш.)

При изучении факторов, влияющих на разделение в-в при методе противоточного электрофореза на бумаге, авторы исследовали скорость течения жидкости вдоль листа хроматографич. бумаги, т. е. так называемую «продольную скорость фильтрования» U, для которой они подтвердили справедливость ур-ния Козени — Кармани. Авторы измеряли U при разных наклонах и при различной длине бумажных полос с учетом влияния испарения. Определялось содержание жидкости в различных участках бумаги при помощи взвешивания полос, замороженных в жидком воздухе. Линейную скорость течения в отдельных местах бумаги измеряли по перемещению фронта радиоактивной $H_3P^{32}O_4$. Установлено, что эта скорость зависит главным образом от испарения. В таблице приведены числовые характеристики влажной и сухой бумаги ватман № 4: толщина, общий объем, плотность, пористость, поверхность (установленная при помощи адсорбции азота), константа Козени, число и радиус пор. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 75470. Z. Vaněček

596. **Электрохроматография и движение комплексных ионов. Миллер, Пиккеринг, Уорд** (Electro-chromatography and the movement of complex ions. Miller J., Pickering W. P., Ward F. L.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 6, 538—544 (англ.; рез. нем., франц.)

Измерялась электрофоретич. подвижность катионов Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} на бумаге в 1, 0,1 и 0,01 н. р-рах KNO_3. Показано, что подвижность катионов повышается с разведением р-ра-носителя (KNO_3), но вместе с тем усиливается и диффузное расплывание пятен. Пятна сильно сорбирующихся на бумаге катионов (напр. Bi^{3+} и Pb^{2+}) затормаживаются в своем движении. На движении пятен комплексов (аммиачных, цианатных, тиоцианатных, со слабыми органич. к-тами и этилендиаминтетраацетатных) в том же нитратном р-ре ясно сказывается различие в стабильности комплекса: только тиоцианатный комплекс Hg^{2+} движется к аноду, некоторые образуют два пятна — анионное (комплекс) и катионное (чистый катион), но большая часть движется к катоду. Аммиакат Ag^+ движется быстрее чистого катиона Ag^+ вследствие меньшей адсорбируемости бумагой, остальные комплексы — несколько медленнее. Электролит-носитель не является инертной средой: он оказывает влияние на подвижность катионов тяжелых металлов как вследствие своего высаливающего действия, так и благодаря своему влиянию на адсорбцию ионов бумагой и на стабильность комплексов. В. Анохин

597. **Ионный обмен. Кунин, Мак-Гарви, Фаррен** (Ion exchange. Kunin Robert, McGarvey Frances X., Farren Ann), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 2, 729—735 (англ.)

Литературный обзор за период 1953—1955 гг. включительно. Библ.: общие обзоры 16 назв.; теоретич. вопросы 43 назв.; неорганич. системы 120 назв.; органич., биохим. системы и применения в медицине 71 назв.; исследования ионитов 16 назв.; прочие вопросы 10 назв. В. Анохин

598. **Ионный обмен и ионообменники. Шульц** (Ionenaustausch und Ionenaustauscher. Schultz Otto-Erich), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 20, 433—437 (нем.)

Популярная статья. Приводится список употребительных ионитов иностранных марок с краткой их характеристикой. В. Анохин

599. **Терминология ионного обмена. Арден** (Ion-exchange terminology. Arden T. V.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 320 (англ.)

В целях упорядочения терминологии, автор напоминает, что окончания «ент» или «ант» должны применяться для в-в, вводимых в процесс, а окончание «ат» — для результата процесса и предлагает пользоваться выражениями «адсорбант» — для поглощающего в-ва, «элюант» — для р-ра, предназначенного для промывания, «адсорбат» — для поглощенного в-ва, «элюат» — для р-ра, вытекающего из колонки, «регенерация» — для процесса возвращения колонки в состояние, идентичное с исходным в данном опыте, а не только для возобновления H- или OH-форм ионитов, как стало обычным в современной литературе. Термин «проявление» рекомендуется сохранить для процесса разделения хроматографич. зон при прохождении р-ра через колонку, «вытеснительное проявление»— для случая применения в элюанте иона с большей сорбируемостью, нежели адсорбат, и «элюционное проявление»— для случая с обратным соотношением сорбируемостей компонентов. Термин «элюирование» означает процесс, при котором разделенные зоны извлекаются из слоя адсорбанта, и должен относиться к этому последнему («элюирование колонки») или к извлекаемому в-ву («элюирование иона из колонки»). В. Анохин

600. **Технические применения ионного обмена. Бюхи** (Technical applications of ion exchange. Büchi J.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 6, 369—381 (англ.)

Краткий очерк методов использования ионообменных смол в препаративной фармацевтич. практике для очистки в-в от посторонних ионов, извлечения алкалоидов, применения в качестве катализаторов р-ций гидролиза, омыления, конденсации, дегидрирования, алкоголиза, обмена радикалов в эфирах и т. п. Библ. 37 назв. В. Анохин

601. **Влияние pH раствора на избирательную адсорбируемость ионов и на расположение зон в ионообменных хроматограммах. Ольшанова К. М., Потапова М. А.,** Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 179—184

Исследовано влияние pH (в пределах 1—7,45) на относительное расположение зон при хроматографич. разделении бинарных смесей катионов K^+ и Cr^{3+}, Co^{2+} и Cu^{2+}, Cr^{3+} и Ni^{2+}, Hg^{2+} и Pb^{2+} на колонках с Al_2O_3. Найдено, что подкисление р-ров, производившееся добавлением HNO_3, не изменяет относительного порядка расположения зон, но способствует ускорению их пробега. В. Анохин

602. **Хроматография при повышенной температуре. Хроматография с кипящими растворителями. Мейер, Флечингер** (Heißchromatographie. Chromatographie mit siedenden Lösungsmitteln. Meier Richard, Fletschinger J.), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 11, 373—374 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается конструкция стеклянного аппарата, сходная с экстрактором Сокслета: хроматографич. колонка помещается в рубашку, по которой подымаются пары кипящего р-рителя, конденсирующегося затем в обратном холодильнике и орошающего слой сорбента. Способ особенно рекомендуется для хроматографич. разделения смесей малорастворимых высококонденсированных циклич. углеводородов и их производных, напр. антрацена и антрахинона на колонках с Al_2O_3. В. Анохин

603. **Разорванные связи в каолините. Чаттерджи, Рай** (Broken bonds in kaolinite. Chatterjee B., Ray A.), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 12—13 (англ.)

Для подтверждения предполагаемого наличия разорванных связей в каолините, обусловливающих его ионообменную способность, необходимо установить факт поглощения не только катионов, но и анионов, что в среде водн. электролита может маскироваться поглощением неучитываемых анионов (OH^-). Опыты по адсорбции каолинитом KJ из р-ра в ацетоне показали, что каолинит поглощает на 100 *г* в-ва 3,85 *мэкв* анионов J^- и 3,90 *мэкв* катионов K^+, что согласуется со значением обменной емкости каолинита и подтверждает гипотезу о том, что именно разорванные связи служат амфотерными центрами ионного обмена. Б. Звягин

604. **Очистка глицерина путем удаления ионов. Ашер, Симпсон** (Glycerol purification by ion exclusion. Asher D. R., Simpson D. W.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 518—521 (англ.)

Описаны лабор. опыты хроматографич. очистки глицерина (Г) от электролитов (NaCl) на колонке с катионитом дауэкс-50 в Na-форме. В колонку вводят порцию Г, содержащего р-р NaCl, и элюируют деионизированной водой. Г и NaCl образуют обособленные хроматографич. зоны, лишь частично перекрывающие друг друга. Рекомендуются следующие условия опыта, обеспечивающие наибольшую полноту разделения зон: 1) т-ра ~80°, создаваемая при помощи обогревательной рубашки на колонке, 2) объем исходной смеси должен составлять 30—35% от объема слоя катионита, 3) исходная конц-ия Г 30—35% при содержании NaCl ~10%; повышение конц-ии NaCl способствует повышению максимума полосы Г до значений выше исходной конц-ии. Наилучшие результаты разделения достигнуты на образцах катионита со степенью поперечной связанности, отвечающей содержанию в них 4—12% дивинилбензола. В. Анохин

605. **Ионообменные равновесия на катионитах с различной обменной емкостью. Сообщение 5. Хутшнекер, Дейель** (Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität. 5. Mitteilung über Ionenaustauscher. Hutschneker K., Deuel H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 4, 1038—1045 (нем.; рез. англ.)

В целях изучения механизма ионообменных процессов исследовано равновесие обмена катионов H^+, Li^+, Na^+, Ca^{2+} и Ba^{2+} на катион NH_4^+ на растворимых линейных, поперечно несшитых полистиролсульфокислотах и полиакриловых к-тах с различным содержанием ионогенных групп. Измерялось равновесное распределение катионов между внешним р-ром и ячейкой с растворенными полимерами («метод диализа»); результаты представлены в форме графиков зависимости коэфф. избирательности *K* от степени обмена. Порядок расположения катионов по величине относительного сродства тот же, как и на поперечно связанных катионитах. Величины *K* при обмене катионов щел. металлов на NH_4^+ понижаются, а при обмене щел.-зем. катионов — повышаются с увеличением обменной емкости. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 563. В. Анохин

606. **Ионный обмен в неводной среде. I. Исследование равновесия некоторых катионов в метаноле. Гейбл,**

Стробел (Non-aqueous ion exchange. I. Some cation equilibrium studies in methanol. Gable R. W., Strobel H. A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 513—517 (англ.)

С целью детального изучения факторов, определяющих значения коэфф. активности ионов в фазе набухшего ионита, подробно описанным статич. методом определены коэфф. избирательности K_2^1 при обмене Na^+— H^+, NH_4^+— H^+ и Ag^+— Na^+ на катионите дауэкс-50 в безводн. метаноловых и водно-метаноловых р-рах — в среде с переменным значением диэлектрич. проницаемости ε. Определялось и распределение воды между фазами ионита и р-ра. Анализ полученных результатов подтверждает предположения теории о том, что в метаноле степень сольватации ионов меньше, а следовательно, силы межионного взаимодействия больше, чем в водн. р-рах. Эти представления и предположение об образовании ионных пар в среде с пониженной ε успешно объясняют различия в ходе кривых зависимости K_2^1 от степени обмена в случае метаноловых и водно-метаноловых р-ров. Это различие максимально при молярной доле воды во внешнем р-ре 0,25. Представление о меньшей степени сольватации ионов в метаноловых р-рах подтверждается и результатами измерения величины набухания различных солевых форм катионита в метаноловых р-рах с различным содержанием воды. В. Анохин

607. **Анионообменная способность глинистых минералов. Вейсс, Мелер, Кох, Гофман** (Über das Anionenaustauschvermögen der Tonmineralien. Weiss Armin, Mehler A., Koch G., Hofmann U.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4-6, 247—271 (нем.)

Исследовано влияние pH, времени контакта и конц-ии р-ра NH_4F на обменную сорбцию анионов OH^- и F^- на ряде образцов глинистых минералов. Исходя из рассмотрения моделей структур, опытные результаты истолковываются следующим образом: у минералов групп монтмориллонита, бейделлита и вермикулита обменные центры располагаются на ребрах октаэдрич. граней, и поэтому обменная емкость зависит от размера кристаллов и от заряда катионов, расположенных на этих ребрах. Когда этими катионами являются Fe, становится возможным, путем окисления и восстановления, определить зависимость емкости от величины заряда. У минералов каолиновой группы обменными центрами служат группы OH, расположенные в базисной плоскости кристаллов, и обменная емкость зависит от толщины кристаллич. чешуек. Сверх обменной сорбции на этих минералах наблюдается и образование комплекса $(NH_4)_3AlF_6$ с выделением аморфного SiO_2. В случае полностью или частично обезвоженного галлоизита этот комплекс может занимать место воды в решетке. Колич. определение емкости при обмене OH^- на F^- сильно затрудняется наличием примесей, напр. кальцита, доломита, железного шпата, лимонита и др. В. Анохин

608. **Адсорбционные исследования глинистых минералов. VI. Ионы щелочных металлов на аттапульгите. Мерриам, Томас** (Adsorption studies on clay minerals. VI. Alkali ions on attapulgite. Merriam C. Neale, Jr, Thomas Henry C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 993—995 (англ.)

В отличие от монтмориллонитов, поверхность кристаллов у которых образована слоем О-атомов и представляет один огромный анион с равномерно распределенным зарядом, фиксирующим противоионы, поверхность кристаллов аттапульгита представляется более сложной, образованной цепями тетраэдров кремнезема и координационно связанными ионами Al и Mg. Центры ионного обмена оказываются в этом случае более локализованными, связанными с октаэдрич. комплексными анионами поверхностного слоя. С помощью радиоактивных индикаторов Cs^{137} и Na^{22} сняты изотермы обменной адсорбции ионных пар Cs^+— K^+, Cs^+— Na^+ и Cs^+— Li^+ на образцах аттапульгита при 30 и 75° методом насыщения слоя адсорбента до равновесия с пропускаемым р-ром при заданном соотношении компонентов. Ранее описанным методом (часть V см. РЖХим, 1956, 57694) вычислены коэфф. активности сорбционной фазы, термодинамич. константы равновесия ионного обмена, стандартная свободная энергия р-ций последовательного вытеснения Cs → → K → Na → Li (равная соответственно —1200, —700 и —200 *кал* при 30° и —1000, —700 и —200 *кал* при 75°), приращения энтальпии и энтропии. Последовательность прочности адсорбционных связей катионов та же, что и на монтмориллоните. В. Анохин

609. **Сульфостиролы. Приготовление сульфостирольных катионообменных полимеров различной емкости из стирол-сульфамидстирольных кополимеров. Уайли, Рид** (Sulfostyrenes. Preparation of variable capacity sulfostyrene cation exchange polymers from styrene-sulfonamidostyrene copolymers. Wiley Richard H., Reed Samuel F.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 533—536 (англ.)

По данным Бойда, Солдано и Боннера (РЖХим, 1955, 23417), коэфф. избирательности ионообменной сорбции на сульфополистирольных катионитах зависят от числа ионогенных групп в сетке полимера, т. е. от обменной емкости. С целью подробного изучения этой зависимости авторы синтезировали ряд сульфостирол-стирольных кополимеров с различным содержанием сульфогрупп. Поскольку сульфостирол и стирол взаимно несмешиваемы, при синтезе применен следующий метод: совместно полимеризуют *п*-сульфамидстирол (САС) со стиролом (С) при соотношении САС : С в разных образцах от 100 : 0 до 25 : 75, при т-рах 85—136° под действием *н*, *н*-диметилформамида (0,5 *мл* на 1,56 *г* мономеров) и *трет*-бутилперацетата (0,01% от веса мономеров) или перекиси бензоила. Полученный кополимер подвергается гидролизу под действием азотистой к-ты для превращения сульфамидных групп в сульфогруппы. Оптим. т-ра р-ции 15°. Структура полимера полностью сохраняется. Обменная емкость полученных катионитов лежит в пределах от 5,18 до 1,96 *мэкв/г*, составляя 94—100% от теоретич. величины, вычисляемой из соотношения компонентов. В. Анохин

610. **Сенсибилизированные мембранные электроды для исследования лекарственных веществ. Мах** (Sensibilisierte Membranelektroden zur Arzneimittel-Untersuchung. Mach W. J.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 5, 268—271 (нем.)

Потенциал ионитовых мембранных электродов в смешанных электролитах неспецифичен, но путем предварительного насыщения мембраны (сенсибилизации) каким-либо крупным органич. ионом, напр. алкалоидом, можно в значительной степени повысить чувствительность электрода к отдельным ионам за счет увеличения различия их нормальных потенциалов. Подбор подходящего для каждого данного случая сенсибилизатора приходится делать эмпирически, так как теория явления еще не разработана. Приводится пример сенсибилизации катионитовой мембраны, содержащей сульфогруппы, солянокислым дибензопиразином, благодаря чему разность потенциалов между новокаином и хинином достигает 59,5 *мв* вместо 9 *мв* на несенсибилизированной мембране. В некоторых случаях сенсибилизаторами могут служить и неорганич. ионы; приводится пример применения сенсибилизированной литием

мембраны для быстрой идентификации случайно перепутанных препаратов в фармацевтич. практике.
В. Анохин

611. Электроосмотический перенос воды через избирательно-проницаемые мембраны. Уингер, Фергусон, Кунин (The electroösmotic transport of water across permselective membranes. Winger Alvin G., Ferguson Ruth, Kunin Robert), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 556—558 (англ.)

Экспериментально определялся перенос воды через катионитовые и анионитовые мембраны (Мб) амберплекс C-1 сульфополистирольного типа и амберплекс A-1 типа четвертичного аммониевого основания) при электролизе р-ров NaOH, KOH, LiOH, хлоридов Na, K, Li, Rb, Cs, Co^{2+}, Ni^{2+} и р-ров $(CH_3)_4NCl$, $(C_6H_5)CH_2(CH_3)_3NCl$ и HCl, в двухкамерных ячейках, при небольшой разности исходных конц-ий по обе стороны Мб, с поляризующимися Pt- и неполяризующимися Ag-AgCl-электродами. Результаты подтверждают правильность предположения о том, что измеряемое кол-во перенесенной воды ΔW есть разность двух противоположных потоков, связанных с переносом через Мб катионов (индекс c) и анионов (индекс a), согласно ур-нию $\Delta W = t_c n_c / z_c - t_a n_a / z_a$, где t — подвижность ионов в Мб, z — их валентности, n — число молекул воды переносимых данным ионом, могущее служить мерой гидратации иона внутри Мб. Вычислены значения n_c для изученных солей и приведены данные о зависимости n_c от степени поперечной связанности полимера ионита при различных связующих в-вах, применяемых при изготовлении Мб.
В. Анохин

---

612 Д. Скорость осаждения частиц ионообменной смолы и перенос массы при непрерывном противотоке в роторных колонках. Улин (Continuous countercurrent ion exchange resin particle settling rates and mass transfer in spinner columns. Olin Julius Bror Erik. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2497—2498 (англ.)

Излагается теоретич. анализ действия роторной ионообменной колонки, в которой поток жидкости в кольцевом промежутке между вращающимся ротором и стенками направлен навстречу движению оседающих частиц ионита. Приводятся полуэмпирич. ур-ния, определяющие перенос и распределение поглощаемого компонента. Разработан графич. метод построения траекторий и определения времени оседания частиц ионита. Преимуществом изучаемого процесса является возможность значительного уменьшения размеров производственных ионообменных колонок. В. Анохин

613 Д. Исследование процесса образования интерференционных пленок на стекле из растворов этиловых эфиров ортокремневой и ортотитановой кислот. Александров Г. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гос. оптич. ин-т, 1956

614 Д. Исследование адсорбции и обмена в системе серебро — ион серебра с помощью радиоактивных индикаторов. Леви (Radioactive tracer study of adsorption and exchange in silver — silver ion systems. Levy Boris. Doct. diss., New York Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2422 (англ.)

Сняты изотермы хим. и физ. адсорбции Ag_2SO_4 (меченного изотопом S^{35}) из водн. р-ров на металлич. Ag. Адсорбция как Ag^+, так и SO_4^{-2} зависит от времени: быстро (в течение 1 мин.) достигается максимум адсорбции, которая затем снижается и достигает постоянного значения более чем через 1 час. Найдено, кроме того, что Na_2SO_4 химически сорбируется на Ag. Опытами изотопного обмена в системах Ag — Ag^*NO_3 и Ag—$A_2^*SO_4$ установлено, что обмен адсорбированного иона Ag^+ с металлич. Ag происходит значительно быстрее, чем обмен Ag^+ между адсорбционным слоем и р-ром.
В. Анохин

См. также: Адсорбция 713. Исслед. поверхностей 1339. Хроматография 1190—1196, 1239, 1250, 1286, 1292, 1294, 1297, 1302, 1304, 1338; 71—99Бх, 102Бх, 177Бх, 204Бх. Ионный обмен 1213, 1236, 1245, 1332; 40Бх, 52Бх, 100Бх, 101Бх, 187Бх. Электрофорез 1197, 1212; 42Бх, 53—69Бх, 176Бх, 184Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

615. Физическая химия. Устойчивость дисперсных систем. Исэмура (物理化學．分散系の安定性．伊勢村壽三), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 3, 7—9 (япон.)

Обзор за 1953 г. Библ. 12 назв. В. Анохин

616. Коллоиды и их свойства. Райдил (Colloids and their behaviour. Rideal Eric), Nature, 1956, **177**, № 4515, 865—867 (англ.)

Лекция. Н. Фукс

617. Сравнительное изучение денатурации пепсина в растворе и в поверхностном слое. I. Влияние pH на денатурацию в растворе. Дьё (Étude comparée de la dénaturation de la pepsine en solution et en surface. I. Influence du pH sur la dénaturation en solution. Dieu Hector A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 5-6, 603—619 (франц.; рез. англ.)

Физ.-хим. свойства разб. р-ров пепсина (I) исследовались в интервале pH от 2,5 до 10. Как известно, ниже pH 5,5 I находится в нативном состоянии, а выше pH 7 он полностью денатурирован и утрачивает ферментативную активность. Для нативного и полностью денатурированного I определялись константы седиментации и диффузии, s и D, и характеристич. вязкость $[\eta]$. Рассчитанный по ф-ле Сведберга мол. вес $M = 27\,000$, как при pH 5,2, так и при pH 7,2—8,3. При этих pH седиментационные диаграммы вполне симметричны, свидетельствуя о том, что в обоих состояниях I монодисперсен. Измерения интенсивности светорассеяния дают $M = 35\,000$; это завышенное значение M автор приписывает возможной агрегации или электростатич. эффектам. При pH$>$5,5 агрегация становится очевидной ($M \to 80\,000$ вблизи pH 8,6). Для денатурированного I $[\eta]$ существенно возрастает, а s и D убывают. Анализ этих данных на основе существующих гидродинамич. теорий приводит к заключению, что морфологич. изменения глобул при денатурации носят характер простого набухания. В промежуточном интервале pH от 6,25 до 7 седиментационное поведение I свидетельствует о сильной полидисперсности; при диализе таких р-ров теряется ~8% в-ва. По-видимому, это обусловлено скачкообразным характером денатурации: в р-ре одновременно присутствуют нативные и денатурированные макромолекулы I, причем под действием первых последние претерпевают ферментативный гидролиз. С. Френкель

618. Применение обобщенной теории течения Ри и Эйринга к суспензиям со сферическими частицами. Марон, Пирс (Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. Maron Samuel H., Pierce Perry E.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 80—95 (англ.)

Из теории текучести Ри и Эйринга (РЖХим, 1956, 68524, 75119) получена зависимость вязкости η латекса

(Л) от градиента скорости G, содержащая три параметра и согласующаяся с опытными данными при т-ре 20—50° в широком интервале объемной конц-ии v. Из температурной зависимости параметров рассчитаны энергии активации течения частиц воды и Л, не зависящие от v. Выведена эмпирич. зависимость параметров от v, что позволило определить их значения в области ньютоновского течения при $v < 0{,}25$. Рассчитанная на основании этого относительная вязкость хорошо согласуется с опытными данными. При экстраполяции $V \to 0$, $\eta_{уд}/v \approx \approx 2{,}60$, что близко к величине фактора формы Эйнштейна для сферич. частиц. Экстраполяция $\eta \to \infty$ дает значение v, хорошо согласующееся с ромбоэдрич. сплошной упаковкой неоднородных сфер. Из комбинации теоретич. и эмпирич. ур-ний получены выражения для зависимости молекулярных параметров от т-ры и от v. При изменении v от нуля до конц-ии, соответствующей $\eta = \infty$, расстояния между равновесными положениями для молекул воды изменяются от 13 Å до нуля. Для частиц Л эти расстояния изменяются от ∞ до нуля в том же интервале v.

Б. Шахкельдян

619. Изменение вязкости суспензии с изменением концентрации. Харбард (An investigation into the variation of the viscosity of a suspension with its concentration. Harbard E. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 22, 491—492 (англ.)

Введя понятие об объеме «свободной» жидкости в суспензии, т. е. не связанной с поверхностью частиц, автор получает полуэмпирич. ур-ние для расчета вязкости суспензий $\eta_R = [1 - c/(1 - V)]^{-R}$ (1), где η_R — относительная вязкость, экстраполированная на бесконечную скорость сдвига (пластич. вязкость); c — объемное содержание твердых частиц в суспензии; V — доля свободного объема, образующегося при плотной упаковке частиц суспензии; k — постоянная, равная 2,1—2,6 для изученных автором суспензий. Определяют V по объему осадка после центрифугирования суспензии и рассчитывают k по η_R, измеренной при одной конц-ии. Зная V и k, можно затем по (1) рассчитать η_R в широком интервале конц-ий от чистой жидкости до густой пасты.

И. Слоним

620. Влияние давления и температуры на статическое напряжение сдвига и давления на структурную вязкость глинистых растворов. Шищенко Р. И., Аванесова А. М., Тр. Азерб. н.-и. ин-т по добыче нефти, 1955, вып. 2, 48—58

Сконструирован вискозиметр с концентрич. цилиндрами, позволяющий производить измерения при давлении до 400 *атм* и т-ре до 90°. Для определения крутящего момента внутреннего цилиндра в герметично закрытом приборе применена магнитная система указателя поворота цилиндра. Изучено влияние давления и т-ры на реологич. свойства суспензий карачухурской и локбатанской глин, натуральных и обработанных углещелочной вытяжкой или сульфит-спиртовой бардой. Статич. напряжение сдвига (СНС) суспензий растет с повышением давления до некоторого предела, а затем остается постоянным. Рост СНС с давлением больше у разб. суспензий, чем у конц., и замедляется с увеличением дисперсности и при хим. обработке. Колл. р-ры карачухарской глины после хим. обработки не меняют СНС с давлением. СНС растет с повышением т-ры; для химически обработанных р-ров рост наблюдается лишь до 70°, а при 90° СНС падает. Изменение СНС с т-рой объясняется развитием процессов коагуляционного структурообразования. С увеличением давления увеличивается структурная вязкость суспензий. Максим. увеличение составляет 10% при 400 *атм* для натуральных глин, а для химически обработанных глин незначительно. Влияние давления на реологич. свойства сильнее для тех глинистых р-ров, частицы которых обладают менее плотными сольватными оболочками; когда силы адсорбции активны, внешнее давление не оказывает заметного влияния.

И. Слоним

621. Коллоидные свойства пирофосфата никеля. Стоцкая Л. Л. В сб.: 10-ая науч.-техн. конференция. 1955 (Науч. студ. о-во. Моск. нефт. ин-т). Л., Гостоптехиздат, 1956, 129—136

Описаны тиксолабильные свойства пирофосфата никеля. Измерялась зависимость предельного напряжения сдвига системы (θ) от времени (τ). Показано, что кривая $\theta = f(\tau)$ имеет максимум, величина и положение которого зависят от конц-ии сухого в-ва и pH среды. Механич. разрушение структуры, произведенное до наступления максимума θ, резко ускоряет упрочнение системы; разрушение структуры после наступления максимума приводит к уменьшению способности восстанавливать разрушенную структуру. Отмечено явление синерезиса и обратного поглощения синеретич. жидкости. Заряд частиц пирофосфата никеля отрицательный.

Л. Эдельман

622. Исследование кислотно-основных свойств желатины. Комбе (Étude du comportement acido-basique de la gélatine. Combert Serge), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 5, 422—429 (франц.)

Сняты кривые потенциометрич. титрования 5%-ных золей желатины в 0,5 *М* р-рах KNO_3. Хотя молекулы желатины не обладают сферич. строением, тем не менее теория диссоциации полиэлектролитов, основанная на представлениях о статистич. распределении ионогенных групп в макромолекуле и на сферич. симметрии эквипотенциальных поверхностей, может с успехом быть использована для анализа кривых титрования и для определения (графически) величин константы диссоциации единичной ионогенной группы K_0, числа этих групп, эффективного заряда и потенциала на поверхности макромолекулы. Из сравнения результатов титрования при 25 и 35° вычислены величины энтальпии ионизации, близкие к полученным иными методами. Найдено, что в 1 *г* желатины содержится $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ *г-экв* карбоксильных, $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ имидазольных и $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ ε-аминогрупп. Значения их pK_0 соответственно: 4,28; 6,90 и 9,82.

В. Анохин

623. Физико-химическое исследование взаимодействия глицерофосфорной и ортофосфорной кислот с изоэлектрической желатиной. Гидвани, Нарвани (Reaction of glycerophosphoric acid and orthophosphoric acid with isoelectric gelatin studied by physico-chemical methods. Gidwani Mira P., Narwani C. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 4, 281—284 (англ.)

С помощью кондуктометрич. и потенциометрич. измерений, а также вязкости 1%-ных р-ров изоэлектрич. желатины (Ж) определены кол-ва (Q) глицерофосфорной (**I**) и ортофосфорной (**II**) к-т, связываемых 1 *г* Ж при различных pH. Показано, что в 0,01 *М* р-рах обеих к-т, имеющих pH 2,7—2,8, Q имеет одно и то же значение $80{,}4 \cdot 10^{-5}$ *г-экв*, тогда как кол-ва связанных H^+-ионов составляют $76{,}38 \cdot 10^{-5}$ и $65{,}15 \cdot 10^{-5}$ *г-экв* для **I** и **II** соответственно. Отсюда следует, что взаимодействие Ж с **I** и **II** носит скорее молекулярный, чем ионный характер. После завершения хим. взаимодействия избыточные кол-ва к-т (в молекулярной форме) адсорбируются Ж, образуя с ней адсорбционные комплексы. Кривые изменения электропроводности и вязкости р-ров приводят к значениям конц-ий к-т, при которых происходит полное взаимодействие их с Ж, идентичными с результатами потенциометрич. измерений.

А. Таубман

624. **Деоксипентозо-нуклеиновые кислоты. IX. Электрофоретическая подвижность деоксирибонуклеината натрия при различных значениях pH и ионной силы. Матисон, Мак-Ларен** (Deoxypentose nucleic acids. Part IX. The electrophoretic mobility of sodium deoxyribonucleate at various pH values and ionic strengths. Mathieson A. R., McLaren J. V.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 303—307 (англ.)

Электрофоретическая подвижность Na-деоксирибонуклеината (I) измерялась в буферном р-ре с pH 3,5—7,0, при ионной силе *I* 0,02—0,2, на аппарате Тизелиуса для фронтального электрофореза. Из полученных данных вычислены значения отрицательного эффективного заряда аниона I и связанных с ним противоионов в функции pH. Путем сравнения с кривыми потенциометрич. титрования (часть VIII, РЖХим, 1956, 77684) определены числа противоионов Na^+ и Cl^- при разных pH и *I* и вычислены значения эффективного положительного заряда I. Анализ результатов произведен с точки зрения теории слабых полиэлектролитов Качальского, Шавита и Эйзенберга (РЖХим, 1956, 25351). В. Анохин

625. **Стабилизация и коагуляция коллоидных растворов полиэлектролитами. Хеллер, Пью** (Stabilization and coagulation of colloidal solutions with polyelectrolytes. Heller Wilfried, Pugh Thomas L.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1107—1108 (англ.)

Изучено влияние полиэлектролитов: анионного поли-*n*-стиролсульфоната натрия с мол. в. 111000 (I) и катионного поливинилбензилтриметиламмонийхлорида (II) — на положительно заряженный гидрозоль FeOOH и отрицательно заряженный золь Au. Прибавление весьма малых (0,01—1,0 *μмоль/л*) конц-ий I к золю FeOOH увеличивает чувствительность золя к действию электролитов. Максим. сенсибилизация наблюдается при конц-ии 0,05—0,5 *μмоль/л*. Несколько большие (1,0—10,0 *μмоль/л*) конц-ии I вызывают перезарядку золя FeOOH и сильно стабилизируют его: необходимое для коагуляции кол-во KCl возрастает в 100—500 раз. Аналогичные соотношения наблюдаются и в системе II — золь Au. Взаимодействие полиэлектролитов с противоположно заряженными золями объясняется сильной адсорбцией ионов с длинной цепью. При одноименном заряде иона полиэлектролита и частиц золя, как в системах I + золь Au и II + золь FeOOH, наблюдается лишь незначительная стабилизация, связанная с увеличением ионной силы р-ра. И. Слоним

626. **Проверка нового уравнения медленной коагуляции лиофобных золей с помощью различных методов. Бхаттачария, Бхаттачария** (Verification of a new equation in the study of the slow coagulation of lyophobic sols by different techniques. Bhattacharya Amal K., Bhattacharya Abani K.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 2, 124—134 (англ.)

По литературным данным произведена проверка выведенного ранее (Bhattacharya A. K., Kumar R., J. Indian Chem. Soc., 1951, 28, 179; 1952, 29, 687) ур-ния, связывающего время коагуляции (*t*) лиофобных золей и конц-ию (*C*) электролита: $C = a + (m/t) / (n + 1 / t)$ (1), где *a*, *m* и *n* — константы. Различными методами: измерением вязкости, абсорбции света, коэфф. затухания и методом подсчета частиц — показано, что полученные по каждому из этих методов значения *t* находятся в линейной зависимости от величины $1 / (C - a)$, в согласии с ур-нием (1). Дается теоретич. интерпретация констант *a*, *m* и *n*. Указано, что константа *n* чувствительна ко всем факторам, обусловливающим стабильность золя. М. Липец

627. **Тиндаллиметрическое исследование связи между концентрацией электролита и временем коагуляции. Бхаттачария** (A tyndallometric study connecting electrolyte concentration and time of coagulation. Bhattacharya Amal K.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 2, 171—176 (англ.)

Для проверки ур-ния, связывающего время коагуляции *t* с конц-ией электролита *C* (см. пред. реф.), были использованы тиндаллиметрич. данные для коагуляции золей AgCl в момент образования. Применяемая установка состояла из тиндаллиметра в сочетании с фотометром Пульфриха. Показано, что зависимость между *t* для одной и той же степени коагуляции и величиной $1/(C-a)$ — линейна, что согласуется с проверяемым ур-нием. М. Липец

628. **О влиянии замораживания на пептизируемость золей. Бузаг** (Über den Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der Gele. Buzagh A.), Kolloid—Z., 1956, **146**, № 1-3, 133—139 (нем.)

Автору не удалось найти такой слабо сольватированный гель, который дезагрегировался бы при замораживании. Показано, однако, что поведение коагулята, образующегося при замораживании золя, аналогично поведению осадка, полученного ультрафильтрацией: в тех случаях, когда коагулят после оттаивания растворяется, удается так же вновь растворить и отфильтрованный осадок и наоборот. Пептизация суспензий гидроокисей алюминия и железа, содержащих некоторое кол-во соляной к-ты, или суспензий берлинской лазури с $K_4Fe(CN)_6$, увеличивается при замораживании. Это позволяет применить термин «криолиз» к неорганич. гелям. Пептизирующее действие замораживания проявляется лишь в определенном интервале конц-ий электролита-пептизатора и выражено тем сильнее, чем скорее после сливания геля и пептизатора заморожен р-р. Благоприятное действие замораживания при пептизации объясняется тем, что т-ра замерзания сольватной оболочки частиц (лиосферы) ниже т-ры замерзания чистой воды. После замерзания воды лиосфера остается еще в квазижидком состоянии, конц-ия электролита-пептизатора в ней растет и пептизация облегчается. Пептизирующее действие не проявляется при слишком глубоком охлаждении, а также при очень большом содержании воды в замораживаемой суспензии. И. Слоним

629. **Влияние смесей электролитов на критическую концентрацию мицеллообразования в растворах додецил-1-сульфата. Дорст, Принс, Херманс** (Effect of electrolyte mixtures on the critical micelle concentration in solutions of dodecyl-1 sulphate. Dorst W., Prins W., Hermans J. J.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch, 1956, B59, № 3, 190—194 (англ.)

Описанным ранее (Corrin M. L., Harkins W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 683) флуоресцентным методом с применением родамина 6G в качестве индикатора измерена крит. конц-ия мицеллообразования $c_{(кр.)}$ в р-рах додецил-1-сульфата Na в присутствии NaCl, KCl и LiCl. Показано, что смеси NaCl + KCl понижают $C_{(кр.)}$ так же, как и один NaCl, при условии, что конц-ия KCl не настолько велика, чтобы вызвать высаливание мыла. В смесях NaCl + LiCl при постоянной суммарной конц-ии $c_{(кр.)}$ не зависит от отношения Na:Li при содержании Li>60%, а при дальнейшем уменьшении содержания Li $c_{(кр.)}$ падает, что свидетельствует о специфич. действии ионов. И. Слоним

630. **Критическая концентрация мицеллообразования неионогенных полиоксиэтилированных поверхностно-активных веществ. Сяо Лунь, Даннинг, Лоренц** (Critical micelle concentrations of polyoxyethylated non-ionic detergents. Hsiao Lun,

Dunning H. N., Lorenz P. B.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 657—660 (англ.)

С помощью измерений поверхностного натяжения (σ) в зависимости от конц-ий (c) водн. р-ров оксиэтилированных производных (I) нонилфенола, содержащих на 1 моль последнего 10,5; 15; 20 или 30 молей окиси этилена, по точкам перегиба кривых $\sigma = f(\ln c)$ определены крит. конц-ии мицеллообразования ($c_{(кр.)}$) I и влияние на них добавок электролитов. Показано, что $c_{(кр.)}$ возрастает с увеличением числа A оксиэтиленовых групп и уменьшается от добавок солей. Молекулярные площади в адсорбционных слоях также возрастают с увеличением A. Величина $c_{(кр.)}$ связана с A выражением $\ln c_{(кр.)} = 0{,}056\,A + K$, где постоянная $K = 3{,}87$ для водн. р-ров, а в р-рах электролитов она зависит от их природы и конц-ии. Влияние Na-солей с различными анионами на снижение $c_{(кр.)}$ характеризуется обычным лиотропным рядом $J^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > BrO_3^-$, что указывает на связь этого влияния ионов с их дегидратирующим действием по отношению к оксиэтиленовым группам. Установлено, что значения $c_{(кр.)}$ удваиваются при укорочении углеводородных цепей на одну CH_2-группу или при увеличении A на 12 ед., тогда как по влиянию на растворимость CH_2-группа эквивалентна одной C_2H_4O-группе. Это различие авторы истолковывают на основе представления о существовании в р-рах оксониевых ионов, сообщающих мицеллам I слабые положительные заряды. А. Таубман

631. О солюбилизации и клатратных комплексах. Рёйссен (Over solubilisatie en insluitingscomplexen. Ruyssen R.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1955, **17**, № 3, 109—121 (флам.)

632. О форме коллоидных мицелл мыла. Гупта (On the shape of the colloidal soap micelles. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 8, 470 (англ.)

Сделана попытка объяснить наличие минимума на кривой эквивалентной проводимости р-ров мыл, молекулы которых содержат длинные алкильные цепочки: допускается существование нескольких форм полностью ионизованных мицелл мыла, резкий переход между которыми происходит при изменении конц-ии р-ра. Е. Саминский

633. Модель поперечносвязанных полиэлектролитов. Лазар, Сандхейм, Грегор (A model for cross-linked polyelectrolytes. Lazare Leon, Sundheim Benson R., Gregor Harry P.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 641—648 (англ.)

В рамках теории Дебая — Хюккеля не удается найти объяснения большому диапазону изменений коэфф. активности $f^i_\pm$ электролита во внутренней фазе ионитов (рассматриваемых как поперечносвязанные цепи полиэлектролита), в зависимости от изменения конц-ии внешнего р-ра, и очень низким его значениям при малых конц-иях. В развитие осмотич. теории ионитов Грегора и сотр. (РЖХим, 1956, 3581, 74585), авторы рассматривают модель внутренней фазы ионита, построенную из поверхностей, связанных упругой механич. связью и несущих двойной электрич. слой из фиксированных ионов и противоионов, в среде р-ра электролита, локальное распределение катионов и анионов которого подчиняется закону Больцманна. Теоретич. анализ модели, детально проведенный для случая 1—1 электролита на основе сопоставления осмотич. эффектов с электростатич. взаимодействием ионов, приводит к формулировкам выражений свободной энергии и величин f в этой сложной системе и к построению кривых набухания и $f^i_\pm$, правильно воспроизводящих ход опытных кривых зависимости этих величин от активности внешнего р-ра. В. Анохин

634. Переход от типичных полиэлектролитов к полимылам. II. Исследование вязкости производных поли-4-винилпиридина в водных растворах KBr. Страусс, Гершфелд, Крук (The transition from typical polyelectrolyte to polysoap. II. Viscosity studies of poly-4-vinylpyridine derivatives in aqueous KBr solutions. Strauss Ulrich P., Gershfeld Norman L., Crook Evan H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 577—584 (англ.)

В развитие предыдущей работы (сообщение I РЖХим, 1955, 42769) исследован переход от бромистого поли-4-винилпиридина (I) к четвертичным основаниям (полимылам) (II), полученным путем присоединения к части его атомов N (6,7—37,9%) *н*-додецилбромида. Измерения вязкости η водн. р-ров II при добавке KBr показывают, что в отличие от I кривые $\eta_{(уд.)}/c = f(m)$, где c и m — конц-ии соответственно II и соли, обнаруживают во многих случаях минимум, после которого $\eta_{(уд.)}/c$ резко возрастает. Особенно сильно влияние KBr проявляется на р-рах полимыла «37,9%», которые могут быть доведены до желатинирования. Зависимость $\eta_{(уд.)}/c = f(c)$ при постоянном m ($\sim 0{,}02$ M) показывает, что η резко снижается при увеличении содержания додециловых групп с 6,7 до 13,6%, когда система приобретает свойства типичного полимыла. Это позволяет считать, что указанный переход происходит при некотором крит. составе мицелл, величине, аналогичной крит. конц-ии мицеллообразования у обычных колл. электролитов. Эти зависимости η II от содержания додециловых групп могут быть истолкованы на основе представлений Флори (Flory P. J., Fox T. G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1904). Увеличение η р-ров II от добавок KBr и малая скорость установления устойчивых значений η при разбавлении более конц. р-ров, а также при изменении т-ры р-ров в интервале 25—45° (при постоянной c) приводит авторов к выводу о существовании в р-рах агрегатов молекул полимыл, обладающих значительной устойчивостью вследствие большой энергии активации процессов их образования и распада. А. Таубман

635. Гексагональное упорядочение в синтетических латексах. Гамильтон, Хамм (Hexagonal distant packing of synthetic latexes. Hamilton J. F., Hamm F. A.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 2, 190—191 (англ.)

Высокоупорядоченное расположение частиц, наблюдающееся при высушивании капли гидрозоля сополимера сукцинилжелатины (16%) с равными кол-вами этил- и метилакрилата, авторы объясняют на основе взглядов Фервея и Овербека. Предположено, что образование гексагональной решетки (наблюдаемое при повышении конц-ии твердой фазы от 0,01 до 1%) происходит, когда электростатич. отталкивание достигает равновесия со сжатием под действием капиллярных сил. Однако лучшее согласие измеренных величин с теорией имело бы место при расстоянии между частицами вдвое меньшим измеренного. Наиболее вероятной причиной расхождения авторы считают ошибку в вычислении толщины диффузного слоя. О. И.

636. Распределение размеров частиц в глинах. Джонсон (Particle size distribution in clays. Johnson A. L.), Bull. Div. Mines Dept Natur. Resources State Calif., 1955, № 169, 89—91 (англ.)

Обзор методов определения размеров частиц глинистых минералов. Для частиц размером $>25\,\mu$ автор рекомендует оптич. методы измерения размеров частиц, в интервале 25—0,5 μ — седиментационный анализ, для частиц $<0{,}5\,\mu$ — центрифугирование и электронно-микроскопич. методы. Указывается на большое влия-

ние агрегации на свойства технич. суспензий глин. Библ. 12 назв. И. Слоним

637. Применение петролейного эфира (80—100°) в качестве диспергирующего агента при изучении дисперсных систем методом электронной микроскопии и электронографии. Боулт (Petroleum ether (80°—100° С) used as a dispersing agent for the examination of particulate matter by electron microscopy and electron diffraction. Boult E. H.), Nature, 1956, **177**, № 4506, 484 (англ.)

Небольшое кол-во исследуемого порошка наносится на чистое предметное стекло, смачивается несколькими каплями петр. эфира (I) и тщательно растирается с помощью ланцета. После дополнительного добавления I все недостаточно диспергированные зерна порошка удаляются лезвием ланцета. На оставшееся диспергированное в-во вновь наносится небольшое кол-во I и кладутся предметные сеточки с коллодиевой пленкой. После высыхания I приготовленный таким образом препарат исследуется в электронном микроскопе. Описываемый метод применялся для электронномикроскопич. и электронографич. исследований Mn_2O_3, PbO, Ag_2O, NiO, V_2O_5, глинистых минералов и диатомовых земель. Приведены микрофотографии и электронограммы образца $\alpha = MnO_2$, прокаленного при 400° в токе O_2 в течение 24 час. и диспергированного описываемым способом. В. Лыгин

638. Движение пузырьков газа и капель жидкости. Штуке (Die Bewegung von Gasblasen und Flüssigkeitstropfen. Stuke Bernward), Umschau, 1954, **54**, № 23, 715—717 (нем.)

Краткое изложения основных данных о влиянии поверхностноактивных в-в на характер движения пузырьков газа или капель жидкости в жидкой среде. Н. Слоним

---

639 П. Способ разрушения умеренно стабильных коллоидных систем. Лаут (Verfahren zum Brechen mäßig stabiler kolloidaler Systeme. Lauth Hellmuth) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 917907, 13.90.54 (нем.)

Коллоидные р-ры обрабатывают ионитами, подобранными применительно к каждому данному случаю, вводя таким путем электролит, снижающий стабильность. Пример: слабокислый, свежеосажденный водн. колл. р-р AgCl фильтруют через Н-ионообменивающую смолу на основе крезол-ω-сульфокислоты. Фильтрат выходит прозрачным, а осадок AgCl осаждается на слое сорбента в виде легко удаляемой корки.

Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3452—3453 Reichelt E.

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты**. Структурно-мех. св-ва 37, 307, 1341—1343. Размеры и строение колл. частиц 1362. Седиментация 3255. Р-ры макромолек. в-в 1340. Аэрозоли 744, 1345, 3252—3254, 3258, 3259. Общие вопр. колл. химии 40

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Пейдинг*

640. Новые химические элементы. Лассен (Nye grundstoffer. Lassen N. O.), Ingeniøren, 1956, **65**, № 24, 494—509 (дат.)

Обзор. Библ. 49 назв. В. Штерн

641. Три-*н*-бутилфосфат как экстрагент для нитратов актинидных элементов. Маккей Х. А. Ц. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 496—504

Три *н*-бутилфосфат (ТБФ), благодаря его низкой диэлектрич. постоянной (~7), легко экстрагирует нитраты 3-, 4- и 6-валентных актинидов (А). 3-валентные А экстрагируются удовлетворительно, 4- и 6-валентные— очень хорошо. В ряду $Th(4+) < Np(4+) < Pu(4+)$ экстрагируемость повышается. 5-валентные А экстрагируются слабо. Для 6-валентных А экстрагируемость возрастает в ряду $Pu(6+) < Np(6+) < U(6+)$. Эффективное разделение достигается переводом А в различные степени окисления. В ТБФ каждый нитрат присутствует только в виде одного сольватированного комплекса предполагаемого состава: $A(NO_3)_3 \cdot 3$ТБФ; $A(NO_3)_4 \cdot 2$ТБФ; $AO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ТБФ. Для ряда нитратов А эти ф-лы подтверждены методами растворимости и экстракции. При экстрагировании индикаторных кол-в нитратов А р-рами ТБФ в инертном разбавителе коэфф. распределения (K) зависит от степени сольватации q и конц-ии ТБФ: $K = a$ [ТБФ] q. Величина K вначале возрастает с увеличением конц-ии HNO_3 в водн. фазе в связи с повышением конц-ии недиссоциированных молекул нитратов А, проходит через максимум, а затем спадает вследствие одновременного образования соединения HNO_3 с ТБФ. При экстракции макроколичеств нужно принимать меры против расслаивания ТБФ и разбавителя. Н. Полянский

642. Получение тетраборана гидролизом боридов. Михеева В. И., Маркина В. Ю., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 619—627

Изучено получение тетраборана (I) восстановлением борного ангидрида магнием и другими металлами и последующим разложением продуктов к-той. Измельченные металлы перемешивали с B_2O_3, смеси нагревали в электропечи и полученные продукты спекания разлагали 8 н. соляной к-той. Li, Na, K и Ca энергично реагируют с B_2O_3, но выход бороводородов (БВ) очень мал. С Be максим. выход, полученный при отношении $B_2O_3 : Be = 1 : 6$, не превышает 0,35%. При растворении в к-те боридов Al, Mn и Fe получаются лишь следы БВ. Р-ция B_2O_3 с Mg исследована подробно: систематически изучены смеси в интервале 0—100% содержания каждого компонента. Максим. выход БВ получается при отношении $Mg : B_2O_3 = 6 : 1$. Еще лучшие результаты получены при спекании смеси 22,48% аморфного В с 77,52% Mg, отвечающей составу B_2Mg_3, в токе H_2 при 800° в течение 2 час. и растворении продукта в 8 н. H_3PO_4. В этом случае выход БВ доходит до 14—16%, в том числе I до 12,5—14,5% от всего взятого В. После разгонки дробной конденсацией получается весьма чистый I с т. пл. —121,6°. Очищенный I сравнительно устойчив, заметно не разлагается в течение суток при комнатной т-ре, при —80° может храниться длительное время. Н. Слоним

643. Получение окиси двухвалентного германия. Гастингер (Über die Darstellung von Germanium (II)-oxyd. Gastinger Ekkehard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 1-2, 103—112 (нем.)

Р-ция $Ge + CO_2 = GeO + CO$ при давл. 1 *атм* начинается при ~700° и быстро протекает при 800—900°; при этом сублимируется аморфный GeO, содер-

жащий некоторый избыток O. Еще быстрее сублимируется GeO при нагревании Ge в токе воздуха при 4—34 *мм* рт. ст.; GeO_2, образующийся при поверхностном окислении, восстанавливается избытком Ge до GeO, р-ция начинается при 600° и быстро протекает выше 700°. Повышение т-ры и понижение давления воздуха способствуют приближению состава сублимата к GeO. И. Рысс

644. **Получение гидроксиламина по Рашигу. Инцеди, Дьюрко** (Raschig-féle hidroxilamin-előállítás. Inczédy János, Gyurkó János), Magyar kem. folyóirat, 1956, **62**, № 5, 165—170 (венг.; рез. нем.)

Исследованы условия получения NH_2OH по Рашигу. Наиболее пригодным оказался ранее опубликованный метод (Urbanek L., Mezögazd. Kutatások, 1933, **6**, 334) при оптимальном молярном отношении $NaHSO_3 : NaNO_2 = 1 : 1,95$. Исследовано влияние pH, т-ры и скорости перемешивания на процесс получения NH_2OH. При оптимальных условиях опыта выход готового продукта может быть > 90%. М. Полтева

645. **О свойствах фосфорноватой кислоты. Реми, Фалиус** (Über das Verhalten der Unterphosphorsäure. Remy Heinrich, Falius Hans), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 8, 177 (нем.)

Для получения больших кол-в гипофосфата Na рекомендуется видоизменение описанного ранее метода (Leininger E., Chulski Th., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2385): в охлаждаемую водой колбу вводят взвесь красного P в воде и прибавляют по каплям водн. р-р $NaClO_2$; по окончании р-ции отфильтровывают непрореагировавший P и фильтрат обрабатывают по прежней методике. $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ (**I**), т. пл. 62°, обезвоживается в вакууме над P_2O_5 в течение 2 месяцев до $H_2P_2O_6$ (**II**). **II** не имеет определенной т-ры плавления, начинает плавиться (с разложением) при 73°. **I** и **II** неограниченно долго сохраняются в отсутствие влаги при 0°—5°; при комнатной т-ре **II** в течение 6 дней превращается без изменения веса в вязкую жидкость (**III**). В спектре комб. расс. **III** отсутствует характерная для **II** частота 274 $см^{-1}$. **III** не содержит H_3PO_4 и H_3PO_3, последние появляются только после растворения **III** в р-ре $NaHCO_3$. В насыщ. водн. р-ре $Na_2H_2P_2O_5$ наблюдены частоты, близкие к найденным в **III**. И. Рысс

646. **О строении «амида мононадсерной кислоты». Ваннагат, Пфейффеншнейдер** (Zur Konstitution der «Sulfoperamidsäure». Wannagat Ulrich, Pfeiffenschneider Raymund), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 8, 178 (нем.)

Соединение H_2NOSO_3H (**I**), образующееся из NH_2OH и SO_3 или HSO_3Cl, считалось, вследствие значительных окислительных свойств, амидом мононадсерной к-ты (**II**). Попытки авторов получить **II** из **I** путем осторожного окисления **I** не привели к успеху. При р-ции эфирной взвеси **I** с диазометаном при т-рах от —20 до +20° образуется $(CH_3)_3N^+—O—SO_3^-$, химически и рентгенографически идентичный в-ву, полученному из SO_3 и $(CH_3)_3NO$. Поэтому для **I** принято строение $H_3N^+—O—SO_3^-$. И. Рысс

647. **Фториды меди. Хендлер** (Copper fluorides. Haendler Helmut M.), Science, 1956, **123**, № 3194, 459 (англ.)

Автор отмечает ошибочность данных (Ebert F., Woitinek H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1933, **210**, 269; РЖХим, 1956, 31729) о структуре фторидов Cu; в-ва, которым на основании рентгенограмм были приписаны ф-лы CuF и CuF_2 в действительности представляют собой Cu_2O и CuCl. Рентгенографически установлено, что CuF_2 моноклинен с параметрами: *a* 3,325 ± 0,005, *в* 4,544 ± 0,005, *c* 4,578 ± 0,005 A, β 83°17′. И. Рысс

648. **Изучение соединений внедрения гидроокисей металлов. I. Гидроксидфлавианаты цинка. II. Строение гидроксидфлавианатов цинка. III. Гидроксидфлавианаты некоторых двухвалентных металлов. IV. Другие гидроксидсоли цинка ароматических кислот. Фейткнехт** (Zur Kenntnis der Metallhydroxyd-Einschlussverbindungen. I. Über Zinkhydroxydyflavianate. II. Über den Bau der Zinkhydroxydflavianate. III. Über einige Hydroxydflavianate zweiwertiger Metalle. IV. Über weitere aromatische Hydroxydsalze des Zinks. Feitknecht W.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 564—575; 576—584, 584—589, 589—595 (нем.)

I. Соли Zn органич. к-т могут внедряться между слоями $Zn(OH)_2$ (**I**) с образованием слоистых структур (Feitknecht W., Bürki H., Chimia, 1949, **3**, 146). Такие соединения **I** с динатриевой солью флавиановой к-ты (**II**), называемые автором гидроксидфлавианатами (ГФ), получали осаждением щелочью из р-ра $Zn(NO_3)_2$ и **II** или взаимодействием **I** с флавианатом Zn. По устойчивости ГФ занимают промежуточное положение между основными хлоридами и нитратами. Свежеосажденные ГФ имеют дефектную двухслойную структуру. Расстояние между слоями непрерывно возрастает от 12,8 до 19,5 A с увеличением содержания **II**; при осаждении ГФ из р-ров с очень высокой конц-ией **II** расстояние между слоями достигает 24,2 A. При бо́льших кол-вах **II** расстояние между слоями при старении возрастает, и в результате внутренней перекристаллизации образуются кристаллич. соединения с расстоянием между слоями 19,5 и 16,1 A, имеющие состав соответственно $Zn(OH)_2 \cdot 0{,}31ZnFla$ и $Zn(OH)_2 \cdot 0{,}25\ ZnFla$. Наряду с этими формами могут образовываться дефектные структуры того же хим. состава.

II. Установленные выше расстояния между слоями (12,8; 16,1 и 19,5 A) автор ставит в связь с тождественной во всех трех случаях ориентацией имеющих форму дисков флавианат-ионов, которые располагаются перпендикулярно слоям $Zn(OH)_2$. Различия между отдельными ГФ определяются различной плотностью упаковки органич. ионов на слоях $Zn(OH)_2$. Эти ионы чередуются соответственно с четырьмя (при расстоянии между слоями 12,8 A), тремя (при расстоянии 16,1 A) и двумя (при расстоянии 19,5 A) ионами Zn^{2+}. В соединении с расстоянием между слоями 24,2 A оксифлавианат-ионы расположены в 2 ряда. Различие симметрии и размеров элементарной ячейки слоев гидроокиси и флавианат-ионов определяет возможность образования дефектных структур.

III. Cu, Cd, Mn, Co и Ni, подобно Zn, образуют ГФ, образующиеся при неполном осаждении щелочью из р-ров нитратов указанных металлов, содержащих добавки флавианата Na. Свежеосажденный ГФ Cu имеет двухслойную структуру и состоит из деформированных слоев $Cu(OH)_2$ и расположенного между ними флавианата Cu. Расстояние между слоями в ГФ Cu, промытом ацетоном, составляет 16,4 A. В результате промывания водой частично удаляется флавианат, и расстояние между слоями понижается до 13,5 A. При старении в маточном р-ре эти формы превращаются в кристаллич. ГФ Cu, состоящий из кристаллов в виде двойных сферолитов с расстоянием между слоями 12A и имеющий состав ~$3Cu(OH)_2 \cdot CuFla$. ГФ Cd после непродолжительного промывания водой и ацетоном почти рентгеноаморфен и имеет состав $Cd(OH)_2 \cdot 0{,}32—0{,}35CdFl\text{э}$. Этот продукт при старении переходит через соединение с дефектной структурой в кристаллич. ГФ Cd с расстоянием между слоями 18,1 A. Свежеосажденные ГФ Mn, Co и Ni образуют продукты внедрения с очень мало упорядоченной структурой, которые при

старении не переходят в кристаллич. формы. Расстояние между слоями у ГФ этих металлов составляет ~13 A.

IV. Подобные ранее описанным ГФ Zn, соединения внедрения $Zn(OH)_2$ с нитрофенолами, карбоновыми и сульфоновыми к-тами получали неполным осаждением щелочью из р-ра $Zn(NO_3)_2$ в присутствии солей соответствующих к-т. Свежеосажденные соли в большинстве случаев представляют собой аналогичные ГФ дефектные двухслойные структуры, в кристаллах которых чередуются слои органич. солей толщиной от 6,8 A (в случае *n*-нитрофенола) до 22,4 A (в случае эриоглауцина) со слоями $Zn(OH)_2$ толщиной ~4,6 A. Однако гидроксидбензосульфонат выпадает в виде почти аморфного осадка, который при старении постепенно кристаллизуется, переходя через несколько дней в устойчивый основной сульфат Zn. Гидроксидпикрат сразу выпадает в виде кристаллич. в-ва с несколько дефектной структурой и расстоянием между слоями 18,2 A. Некоторые органич. гидроксидсоли Zn при старении в маточном р-ре переходят в обычные основные соли (напр., гидроксид-*o*-нитрофенолят), другие — в кристаллич. в-ва (напр., гидроксидсалицилат). Н. Полянский

649. Роль напряжений связей с азотом в химии циклических аминогидридов бора. Берг, Гуд (Nitrogen bond strain effects in the chemistry of ring-amino boron hydrides. Burg Anton B., Good Carl D.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 237—245 (англ.)

Взаимодействием пиперидина (**I**), пирролидина (**II**), ацетидина (**III**) и этиленимина (**IV**) с B_2H_6 (**V**) получены соединения $A \cdot BH_3$, где A = **I**, **II**, **III** или **IV**. Термич. разложением $A \cdot BH_3$ получены соединения типа боринов: $C_5H_{10}NBH_2$ (**VI**), т. пл. 111°, т. кип. 202°, $\lg p_{мм}$ (тв.) = 13,131—4584/T, $\lg p_{мм}$ (жидк.) = 9,967 — 3368/T; $C_4H_8NBH_2$ (**VII**), т. пл. 34°, т. кип. 194°. $\lg p_{мм}$ = 8,675—2705/T и $(C_3H_6NBH_2)_2$ (**VIII**), т. пл. 51,8°, т. кип. 186°, $\lg p_{мм}$ (жидк.) = 8,503—2469/T, $\lg p_{мм}$(тв.) = 11,811—3544/T. Теплоты плавления **VI** и **VIII** равны соответственно 5,57 и 4,92 *ккал/моль*. Нагреванием **VI**, **VII**, **VIII**, *н*-$C_3H_7NH_2 \cdot BH_3$ и $C_2H_4NH \cdot BH_3$ с **V** получены соединения типа боранов: $C_5H_{10}NB_2H_5$ (**IX**), т. кип. 148°, $\lg p_{мм} = -2410/T + 1,75 \lg T - 0,00510T + 6,1606$; $C_4H_8NB_2H_5$, т. пл. —63,5°, т. кип. 121,8°, $\lg p_{мм} = -2205/T + 1,75 \lg T - 0,004539 T + 5,7217$; $C_3H_6NB_2H_5$, т. пл. —45,4°, т. кип. 101°, $\lg p_{мм} = -2248/T + 1,75 \lg T + 0,00616T + 6,6928$; *н*-$C_3H_7NHB_2H_5$, стеклообразный, т. пл. от —146 до —143°, т. кип. 121°, $\lg p_{мм}$ = 8,537—2117/T. Р-цией $C_2H_4NH \cdot BH_3$ с **V** соединение $C_2H_4NB_2H_5$ получить не удалось; полученное в-во состава $C_2H_5NHB_2H_5$ тождественно с продуктом р-ции **V** с этиламином и имеет т. пл. —96,4°, т. кип. 86,6°, $\lg p_{мм} = -2096,3/T + 1,75 \lg T - 0,00533 T + 6,15245$. В **VI** и **VII** имеет место равновесие мономер-димер, подобное описанному ранее для $(CH_3)_3NBH_2$ (Burg A. B., Randolph C. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 953). Меньшую устойчивость производных **III** по сравнению с производными **I** и **II** авторы объясняют тем, что напряжения связей с азотом, обусловленные малостью угла B — N — B, усилены в **III** вследствие малости угла C — N — C (~ 90° по сравнению с ~ 112°, напр. для **IX**). Напряжение в **IV** уже настолько велико, что дальнейшее увеличение его при образовании мостика HB_2N приводит к разрыву цикла, чем авторы и объясняют образование $C_2H_5NHB_2H_5$ вместо $C_2H_4NB_2H_5$. В. Колесов

650. О боратах алюминия. Шольце (Über Aluminiumborate. Scholze Horst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4-6, 272—277 (нем.)

Нерастворимые в воде $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ (**I**) и $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (**II**) получены сплавлением смеси 70 вес. % B_2O_3 и 30 вес. % Al_2O_3 в течение 70 час. при 1000° (для получения **I**) или 1100° (для получения **II**), закаливанием сплава и извлечением разб. р-ром NaOH. Физ. свойства **I** и **II**: плотность 2,94 ± 0,01 и 2,93 ± 0,01; т. пл. (инконгруэнтного) 1440 ± 20 и 1050 ± 20; показатели преломления n_p 1,602 и 1,605; n_m 1,610 и 1,610; n_g 1,627 и 1,645 (точность ± 0,001); (+) 2*V* 69 ± 2° и 37 ± 5°. Оба соединения кристаллизуются в ромбич. сингонии; возможные ф. гр.: для **I** $Cmc2_1$, *C2cm* или *Cmcm*; для **II** *Cmm2*, *Cm2m*, *C222* или *Cmmm*; параметры решетки **I** и **II**: *a* 7,68 ± 0,05 и 14,8 ± 0,2, *b* 14,98 ± 0,10 и 15,1 ± 0,2, *c* 5,65 ± 0,03 и 5,6 ± 0,1 A, *n* = 1,09 и 8,09. **I** отличается от известной ранее формы (Baumann H. N., Jr, Moore C. H., Jr, J. Amer. Ceram. Soc., 1942, 25, 391—4) оптич. свойствами. И. Рысс

651. Об ошибках в понимании состава и строения силикатов и написании их формул. Четвериков С. Д., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 1, 118—119

Автор указывает на необходимость учитывать современный уровень знаний о кристаллич. строении силикатов при написании их ф-л и критикует с этой точки зрения ряд учебных курсов, руководств и справочников. Г. Попов

652. Безводные оксонитраты титана и циркония. Гутман, Танненбергер (Wasserfreie Oxonitrate des Titans und Zirkoniums. Gutmann V., Tannenberger H.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 3, 421—424 (нем.)

При внесении TiJ_4 или ZrJ_4 в жидкий N_2O_4 при —17° идет энергичная р-ция с выделением NO и J_2. По-видимому, получаются $M(NO_3)_4$ (M = Ti, Zr) по р-ции; $MJ_4 + 4N_2O_4 = M(NO_3)_4 + 4NO + 2J_2$. Выделить $M(NO_3)_4$ не удалось, так как они разлагаются выше 10° по ур-нию $M(NO_3)_4 \rightarrow MO(NO_3)_2 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ с образованием оксонитратов. Для получения оксонитратов Ti и Zr пропускают при комнатной т-ре сухой N_2O_4 и суспензию тетраиодидов в безводн. CCl_4. Р-р окрашивается выделяющимся J_2. Через 1 час отфильтровывают оксонитраты, промывают безводн. CCl_4 и сушат в вакууме. $TiO(NO_3)_2$ — белое, $ZrO(NO_3)_2$ — светло-розовое в-во. Оксонитраты Ti и Zr гигроскопичны, при нагревании, не плавясь, превращаются в двуокиси; растворимы в спирте, при нагревании растворяются в разб. к-тах, кроме уксусной; не растворяются в CCl_4 и C_6H_6. И. Слоним

653. Гидриды переходных элементов. 1. Синтез и свойства гидридов ниобия. Алексеев Ю. П., Крылов Е. И., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 143—145

$NbCl_5$ очень быстро взаимодействует с 0,3 *M* р-ром C_6H_5MgBr в абс. эфире, образуя, по предположению авторов, золь металлич. Nb коричневого цвета. Образовавшийся высокодисперсный Nb легко присоединяет водород с выделением гидрида в виде смолистой жидкости темнокоричневого цвета. Эта жидкость после промывания эфиром и высушивания при комнатной т-ре в токе H_2 переходит в черный аморфный гидрид Nb (**I**). При действии C_6H_5Br **I** снова приобретает жидкую консистенцию. **I** окисляется на воздухе, превращаясь в ниобиевую к-ту. Конц. HNO_3 окисляет **I** с выделением ниобиевой к-ты и NO_2. При действии HCl на **I** выделяется H_2 и образуется р-р желто-зеленого цвета. Взаимодействие **I** с H_2SO_4 также сопровождается выделением H_2, но образующийся при этом р-р имеет кирпично-красный цвет, характерный для комплексных сульфатов Nb низших валентностей. Состав **I**

в зависимости от продолжительности воздействия H_2 примерно отвечает ф-лам NbH или NbH_2. Некоторое превышение содержания водорода в **I** по сравнению с вычисленным для этих ф-л авторы связывают с поглощением гидридом H_2 с образованием твердых р-ров.
Н. Полянский

654. Гипофторит пентафторсеры и тетрафторид тионила. Д а д л и, К е й д и, Э г г е р с (Pentafluorosulfur hypofluorite and thionyl tetrafluoride. D u d l e y F. B., C a d y G. H., E g g e r s D. F., J r), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1553—1557 (англ.)

Смесь SO_2F_2 с N_2 не испытывает изменений при пропускании при 200° через содержащий AgF_2 каталитич. реактор (Kellogg K. B., Cady G. H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3986), в который одновременно подается избыток F_2. В тех же условиях SO_2 превращается в SO_2F_2, возможно, содержащий примесь SF_5OF (**I**), а SOF_2 образует разделяемую фракционированием смесь **I** и SOF_4 (**II**). Гипофторит пентафторсеры **I** быстро реагирует с водн. р-рами KJ или KOH по ур-ниям: $I + 2J^- + H_2O = SO_2F_2 + 2HF + J_2 + 2F^-$ и $I + 6OH^- \rightarrow {}^1/_2 O_2 + 5F^- + SO_3F^- + 3H_2O$. Физ. свойства **I**: т. пл. —86°, плотность при т-рах от —64,3 до —47,2° $d = 2.788 - 3,722 \cdot 10^{-3}\, T$, давл. насыщ. пара при 193,3—238,1° K $\lg p_{(мм)} = 6,03633 - 420,35 / T - 78360 / T^2$, т. кип. —35,1°/760 *мм*, ΔH испарения 5210 *кал/моль*, константа Трутона 21,9. В ИК-спектре **I** наблюдены сильные полосы 935 (вал. кол. S — F), 888 (вал. кол. O — F), 614 и 585 *см*$^{-1}$. При р-ции **II** с р-ром KJ сначала выделяется J_2, который затем опять полностью восстанавливается; окончательный результат р-ции описывается ур-ниями параллельных процессов: $II + H_2O = SO_2F_2 + 2HF$ и $II + 2H_2O = SO_3F^- + 3HF + H^+$. Р-ция с холодным р-ром KOH протекает по ур-нию: $II + 4OH^- = SO_3F^- + 2H_2O + 3F^-$. Физ. свойства **II**: т. пл. —99,6°, $d = 2,6963 - 4,1121 \cdot 10^{-3}\, T$ (для т-р от —68,0 до —57,3°), $\lg p_{(мм)} = 7,2349 - 859,58/T - 26275/T^2$ (для 196,5—224,7° K), т. кип. —49,0°/760 *мм*, ΔH испарения 5090 *кал/моль*, константа Трутона 22,7. В ИК-спектре **II** есть сильные полосы 1383 (вал. кол. S = O), 928 и 821 (вал. кол. S — F), 752 и 637 (не идентифицированы) и 567 (деф. кол.).
И. Рысс

655. Новый метод получения имидодисульфонатов. З и л ь б е р м а н Е. Н., С м и р н о в а М. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 672—675

Описан метод получения диаммонийной соли имидодисульфоновой к-ты взаимодействием NH_4HSO_3 с нейтр. р-ром NH_4-соли гидроксиламинмоносульфоновой к-ты. Упрощен описанный ранее метод (Неорганич. синтезы, 1951, 2, 170, 172, 175) получения амидосульфоновой к-ты из NH_2OH и SO_2. Для быстрого проведения р-ции при обычном давлении SO_2 заменен NH_4HSO_3. Из продуктов р-ции амидосульфоновая к-та выделена действием конц. H_2SO_4.
Н. Полянский

656. Новый способ получения солей двухвалентного кобальта и жирных кислот. Д ю п ю и, М о р о (Sur une nouvelle méthode de préparation des alcanoates de cobalt bivalent. D u p u y P i e r r e, M o r e a u C l a u d e.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 18, 2242—2243 (франц.)

Соли Co(2+) к-т от C_3 до C_{10} готовили по р-ции: $2RCOOH + CoCl_2 + 2C_2H_5ONa = (RCOO)_2Co + 2C_2 \cdot H_5OH + 2NaCl$, применяя в качестве р-рителя C_2H_5OH и беря стехиометрич. кол-ва реагентов. В р-р $CoCl_2$ добавляли при помешивании свежеприготовленный C_2H_5ONa и соответствующую к-ту, растворенную в C_2H_5OH, фильтровали от осадка NaCl, удаляли C_2H_5OH испарением под уменьшенным давлением и сушили продукты в вакууме.
А. Аблов

657. Макромолекулы в неорганической химии. М и ш е л ь (Les macromolécules en chimie minérale. M i c h e l A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1103—1113 (франц.)

Расширенное изложение опубликованной ранее статьи автора (РЖХим, 1956, 25390).
В. Штерн

658. Неорганическая химия. Комплексные нитритосоли. Ц у т и д а, Н и и м у р а (無機化學. ニトリト錯鹽. 槌田龍太郎, 新村陽), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 5, 318—321 (япон.)

Обзор за 1955 г. Библ. 18 назв.
В. Штерн

659. О валентности меди в ее некоторых комплексных соединениях. П о д ч а й н о в а В. Н., К р ы л о в Е. И., Р я б ч и к о в Д. И., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 3, 406—411

Для установления валентности Cu в ряде ее комплексов определены магнитные восприимчивости этих комплексов при 18°. Дитизонат Cu (1+) и полученный действием избытка р-ра *n*-анизидина (**I**) и KCNS на разб. р-р $CuSO_4$ осадок роданида *n*-анизидината Cu диамагнитны (состав обоих в-в не установлен) и, следовательно, содержат Cu(1+). Парамагнитны следующие комплексы (в скобках приведены вычисленные по закону Кюри $\mu_{(эфф.)}$ в μ_B): полученный действием избытка р-ра **I** на разб. р-р $CuSO_4$ осадок сульфата *n*-анизидината Cu неустановленного состава, дитизонат Cu (1,01), сульфат тиосемикарбазида Cu (1,69), диэтилдитиокарбамат Cu (1,73) и гидразид изоникотината Cu (1,84); величины $\mu_{(эфф.)}$ указывают на 2-валентность Cu в этих комплексах.
И. Рысс

660. Изонитрильные комплексы металлов побочных подгрупп I и II групп. Сообщение II. Au(3+), Au(1+), Cd(2+). С а к к о, Ф р е н и (Complessi isonitrilici dei metalli del I e del II gruppo B. Note II. Oro (III), oro (I), cadmio (II). S a c c o A d r i a n o, F r e n i M a r i a), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 1-3, 195—198 (итал.)

При взаимодействии между ароматич. изонитрилами и галогенидами Au и Cd получены $(RNC)AuX_3$, (RNC)-AuX, $(RNC)_4AuX$ и $(RNC)CdX_2$. Предполагается, что Au в $(RNC)_4Au^-$ четырехковалентно и что комплексы Cd димерны. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 22197.
Б. Каплан

661. Изучение дитизонатов двухвалентной ртути. Б р е а н (Étude des dithizonates de mercure mercurique. B r e a n t M y l e n e, m - m e), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 948—951 (франц.)

Дитизон (дифенилдитиокарбазон) (H_2Dz) реагирует с Hg (2+) в кето- или энольной форме, образуя два типа комплексов. Желто-оранжевый комплекс кето-формы (**I**) образуется при pH водн. фазы < 3, неустойчивый на свету красно-фиолетовый комплекс энольной формы (**II**) образуется при pH $\geqslant 4$. Оба комплекса растворимы в CCl_4 и $CHCl_3$, максимумы поглощения их лежат при 490 и ~520 *mμ*. С применением метода непрерывных измерений установлено, что **I** имеет состав $Hg(HDz)_2$; константа равновесия р-ции $Hg_b^{2+} + 2H_2Dz_0 \rightleftarrows I_0 + 2H_b^+$ при ионной силе 0,5 равна $10^{26,85+0,25}$ (индексы «o» и «b» указывают на водн. или органич. фазу). Комплекс **II**, вероятно, имеет состав HgDz; константа равновесия р-ции $Hg_b^{2+} + I_0 \rightleftarrows II_0 + 2H_b^+$ имеет порядок 10^{-3}.
И. Рысс

662. Радиохимическое изучение ультрамикроколичеств металлоорганических соединений. III. Оксинаты прометия и иттрия. И с и м о р и (Radiochemical studies on ultra-micro quantities of organometallic compounds. III. On hydroxyquinolates of promethium and yttrium. I s h i m o r i T o m i t a r o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 3, 203—207 (англ.)

Р-ры оксина (I) в $CHCl_3$ (II) экстрагируют из слабощел. водн. р-ров Y^{90} и Pm^{147}; чистый **II** не экстрагирует ни Y, ни Pm. На этом основании автор предполагает образование этими элементами оксиновых комплексов. Состав образующихся комплексов определялся методом, описанным в сообщении II (РЖХим, 1956, 74658), основанным на определении того значения числа координированных анионов (n) **I**, при котором обратная величина отношения экстрагированной активности к общему ее содержанию (E) линейно зависит от $(HOx)^{-n}$, где (HOx) — кол-во **I**, введенное в систему. Поскольку наибольшее приближение к линейности предполагается в интервале $2<n<5$, автор приписывает комплексу вероятную ф-лу $Pm(Ox)_3$ или $Pm(Ox)_3(HOx)$. Р-р **I** в **II** экстрагирует Y^{90} из водн. р-ров с pH 8,6—8,8, содержащих добавки ацетата аммония или сегнетовой соли. При обоих значениях pH установлена линейная зависимость между E^{-1} и $(HOx)^{-2}$. Следовательно, атом Y координирует 2 аниона **I**, и состав образующегося комплекса соответствует ф-ле $Y(Ox)_2X$, где X — одновалентный анион, отличный от Ox^-. Н. Полянский

663. О монофтороарсенатах. Датт, Гупта (Über Monofluoroarsenate (V). Dutt N. K., Gupta A. K.), Z. anogran. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 1-2, 92—94 (нем.)

Смесь $KAsO_3$, полученного прокаливанием KH_2AsO_4 при 500°, и KF длительно сплавлялась при 800°; охлажд. сплав растворялся в миним. кол-ве лед. воды, и р-р выпаривался в ваууме над конц. H_2SO_4. Первые порции осадка содержали в основном K_3AsO_4, последующие — чистый $K_2[AsO_3F]$ (**I**). Соединение **I** бесцветно, растворимо в лед. воде и образует смешанные кристаллы с K_2SO_4. Растворимость **I** растет с повышением т-ры. Р-циями двойного обмена р-ров **I** и перхлоратов и испарением р-ров получены хорошо растворимые $Ni[AsO_3F]\cdot 7H_2O$, $Co[AsO_3F]\cdot 6H_2O$, $Zn[AsO_3F]\cdot 7H_2O$, растворимые в воде $Na_2[AsO_3F]\cdot 10H_2O$ (выветривается на воздухе), $Cu[AsO_3F]\cdot 5H_2O$ и $Cd[AsO_3F]\cdot {}^8/_3H_2O$. Осаждением р-ра **I** р-рами солей соответствующих металлов получены малорастворимый $Ca[AsO_3F]\cdot 2H_2O$ и нерастворимые $Ba[AsO_3F]$ и $Pb[AsO_3F]$. Испарением смесей р-ров компонентов в вакууме получены легко растворимые $K_2M[AsO_3F]_2\cdot 6H_2O$, где M = Co, Ni, Zn. Все соединения аналогичны сульфатам по содержанию кристаллизационной воды и по растворимости. И. Рысс

664. Термогравиметрическое исследование пиролиза внутрикомплексных соединений скандия, тория и шестивалентного урана с 8-оксихинолином и 5,7-дигалоген-8-оксихинолином. Уэндландт (Thermogravimetric pyrolysis of 8-quinolinol and 5,7-dihalo-8-quinolinol chelates of scandium, thorium, and uranium (VI). Wendlandt Wesley W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, part 1, 499—501 (англ.)

Исследовалась термич. устойчивость 8-оксихинолина (**I**), 5,7-дихлор-8-оксихинолина (**II**), 5,7-дибром-8-оксихинолина (**III**) и их соединений со Sc, Th и U(6+). **I** начинает улетучиваться при 85° и быстро теряет в весе между 100 и 200°. **II** сублимируется с 142°, а при 200—250° улетучивание происходит с большой скоростью. Возгонка **III** начинается при 175° и по удалении $^2/_3$ в-ва сменяется разложением. Sc, Th и UO_2^{2+} образуют с **I**, **II** и **III** соединения $M(Ox)_n\cdot HOx$, где M — металл со степенью окисления n, HOx — молекула аддента. 8-оксихиноляты Th и U теряют при нагревании HOx, переходя в соединения $M(Ox)_n$ стехиометрич. состава. В первом случае этот процесс начинается при 80° и заканчивается при 250°, во втором он начинается только при 230°. Несольватированные оксихиноляты Th и U разлагаются соответственно с 310 и 450°, образуя ThO_2 и U_3O_8. Сольватированный оксихинолят Sc теряет в весе с 125°, лишь частично переходя в $M(Ox)_n$. Выше 350° начинается окисление **I** в молекуле комплекса, а около 600° образуется Sc_2O_3. 5,7-дигалоген-8-оксихиноляты Sc и U по термич. устойчивости уступают соответствующим 8-оксихинолятам; у Th все эти соединения имеют почти одинаковую устойчивость. Ни один из исследованных дигалоген-8-оксихинолятов не переходит при нагревании в $M(Ox)_n$. Н. Полянский

665. О составе и устойчивости тартратосвинцовых комплексных ионов. Панова В. Е., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 422—426

Образование комплексных тартратов Pb изучено методом растворимости. Установлено, что при растворении $PbC_4H_4O_6$ в р-рах $Na_2C_4H_4O_6$ образуется комплексный ион $[Pb(C_4H_4O_6)C_4H_3O_6]^{3-}$ (**I**) по ур-нию: $PbC_4H_4O_6$ (тв.) $+ C_4H_4O_6^{2-} + OH^- \rightleftarrows$ **I** $+ H_2O$ (1). Концентрационная константа равновесия р-ции (1) равна $(6,03 \pm 0,61)\cdot 10^3$. В соответствии с ур-нием (1) атом Pb при образовании тартратного комплекса вытесняет 1 протон, что ведет к подкислению р-ра. Н. Полянский

666. Исследование изменения pH при постоянных объеме и давлении в подкисленных растворах метаванадата аммония. Бельтран, Гильен (Estudio de la evolución del pH, a volumen y temperatura constantes, en las disoluciones de metavanadato amónico acidificadas. Beltrán J., Guillén C.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 4, 215—220 (исп.; рез. англ.)

Из водн. р-ров NH_4VO_3, подкисленных $HClO_4$, выделены изополиванадаты NH_4 с молярным отношением $V_2O_5 : (NH_4)_2O = 5 : 2$, $2 : 1$ и $5 : 3$. В. Штерн

667. Комплексные фториды. Часть IV. Структурная химия комплексных фторидов общей формулы ABF_6. Кокс. Часть V. Комплексы, образуемые гексафторидами молибдена и вольфрама и тетрафторидом родия. Кокс, Шарп, Шарп (Complex fluorides. Part IV. The structural chemistry of complex fluorides of the general formula ABF_6. Cox B. Part V. Complexes formed by molybdenum hexafluoride, tungsten hexafluoride, and rhodium tetrafluoride. Cox B., Sharp D. W. A., Sharpe A. G.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 876—878; May, 1242—1244 (англ.)

IV. Ряд гексафторокомплексов общей ф-лы ABF_6, в которых валентность A равна 1 или 2, а валентность B 5 или 4, получены р-циями BrF_3 со смесями соответствующих металлов, галогенидов или окислов. Обзор литературных данных приводит авторов к выводу, что ABF_6 кристаллизуются в решетках типов NaCl, CsCl или $BaSiF_6$ (тригональной), обозначаемых ниже как N, C или T, причем структура зависит не только от соотношения радиусов ионов. Определены следующие значения постоянных решеток a в Å и α в градусах (в скобках типы решеток): $NaPF_6$ (N) 7,61; $AgPF_6$ (N) 7,52; $RbPF_6$ (N) 7,92; $CsPF_6$ (N) 8,19; $BaTiF_6$ (T) 4,87; 98,2°; $AgAsF_6$ (N) 7,74; $KAsF_6$ (T) 4,92; 97,2°; $RbAsF_6$ (T) 5,00; 97,1°; $CsAsF_6$ (T) 5,20; 96°; $AgVF_6$ (C) 9,52; KVF_6 (T) 4,92; 97,2°; $RbVF_6$ (T) 5,01; 97°; $CsVF_6$ (T) 5,24; 96,2°; $BaSnF_6$ (T) 4,97; 96,4°; $NaTaF_6$ (N) 8,27; $KTaF_6$ (C) 10,29; $RbTaF_6$ (T) 5,14; 96,4°; $CsTaF_6$ (T) 5,32; 95,8°; $NaNbF_6$ (N) 8,27; $KNbF_6$ (C) 10,29; $RbTaF_6$ (T) 5,14; 96,4°; $CsTaF_6$ (T) 5,32, 95,8°; $SrPtF_6$ (T) 4,74; 97,8°; $BaPtF_6$ (T) 4,88; 98°; $SrPdF_6$ (T) 4,72; 98,2° и $BaPdF_6$ (T) 4,88; 98,4°. Величина a для $AgPF_6$ меньше, чем для $NaPF_6$, хотя для кристаллизующихся в том же типе AgF и NaF соотношения противоположны. KJF_6 кристаллизуется в куб. сингонии, a 11,90 Å.

V. MoF_6 (**I**), загрязненный Br_2, легко получается действием BrF_3 (**II**) на измельченный Mo и вымораживанием избытка **II** из газообразных продуктов р-ции

в охлаждаемой до $-23°$ ловушке. Смесь I и Br_2 конденсировалась на навеску фторида и, после прекращения поглощения I, избыток его и Br_2 отгонялись. Из MF (M = K, Rb, Cs) получены бесцветные M_2MoF_8; аналогичным методом получены M_2WF_8. NaF не поглощает I или WF_6. Все комплексы устойчивы при комнатной т-ре в отсутствие влаги; при действии II образуются $MBrF_4$. Действием II на смесь CsCl и гидрата $RhCl_3$ (2:1) и нагреванием продукта в вакууме до 270° получен гексагональный Cs_2RhF_6 (*a* 6,18, *c* 10,11 A). Аналогично, из II и Na_3RhCl_6 получен гексагональный Na_2RhF_6 (III) с *a* 9,32 и *c* 5,22 A; синий цвет III, вероятно, вызван примесью $RhF_4 \cdot Na_2PdF_6$ изоморфен III; постоянные гексагональной ячейки: *a* 9,23 и 5,25 A. Часть III см. РЖХим, 1955, 11181. И. Рысс

668. **Комплексные соли высших жирных кислот. I, II, III, IV. Фишель** (Săruri complexe ale acizilor graşi superiori (I, II, III, IV). Fişel Simon), Studii şi cercetări ştiinţ. Akad. RPR. Fil. Iaşi, 1955, 6, № 3-4, 295—327 (рум.; рез. русс., франц.)

Получены 72 комплексных соединения пальмитиновой и стеариновой к-т с Mn, Ni, Co, Cu, Zn и Cd типа $(M''Ac_m)M'_{m-2}$ (I) и $M''Ac_2A_n$ (II), где Ac = $(C_{15}H_{31}COO^-)$ или $(C_{17}H_{35}COO^-)$; M'' = Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd; M' = Na, K; $m = 3, 4, 6$, A = NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_3H_7NH_2$ и C_5H_5N; $n = 1/2, 1, 2, 3, 4$. Определены мол. веса полученных соединений и установлено, что I имеют состав $(M''Ac_6)M'_2M''$. Длина цепи высших к-т и алифатич. амина не влияет на число присоединяемых молекул к-ты и амина в комплексах I; число молекул алифатич. амина уменьшается для комплексов в ряду Ni, Co > Cu, Cd, Zn > Mn. Устойчивость II возрастает с длиной цепи алифатич. амина. Существование комплексов $CuAc_2(C_5H_5N)_2$ и $CuAc_2(C_5H_5N)_4$ подтверждено спектрами поглощения. В. Штерн

669. **Четырехвалентное железо. Нюхольм, Париш** (Quadrivalent iron. Nyholm R. S., Parish R. V.), Chemistry and Industry, 1956, № 21, 470 (англ.)

При обработке красного нитробензольного р-ра $[FeCl_2(Diars)_2][FeCl_4]$ (I) (Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1950, 851), где Diars — *о*-фениленбисдиметиларсин, 15 н. HNO_3 развивается интенсивная, приближающаяся к черной окраска; сильно разб. р-ры зеленые, но более конц. — темно-красные. При введении избытка р-ра $FeCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ в отфильтрованный р-р выпадает черный осадок мало устойчивого (в особенности в присутствии влаги) $[Fe^{(4+)}Cl_2(Diars)_2][Fe^{(3+)}Cl_4]_2$ (II). Молярная электропроводность (Λ) 0,00092 *M* II в CH_3NO_2 равна 258,6, что соответствует двух-одновалентному электролиту; для 0,00094 *M* I, 0,00095 *M* $[FeCl_2(Diars)_2][ClO_4]$ (III), и 0,001 *M* $[Co(Diars)_2][ClO_4]_2$ и $[Co(Diars)_3][ClO_4]_3$ величины Λ соответственно равны 123,7; 129,6; 250,0 и 385 $ом^{-1}$. Эффективный магнитный момент μ для катиона II (2,98 μ_B) соответствует двум неспаренным электронам и равен ожидаемому для Fe(4+) при октаэдрических $3d^24s4p^3$-связях; для катионов I и III μ равны 2,34 μ_B. Р-р J^- в CH_3NO_2 окисляется до J_2 р-ром II (в отношении 1 : 1). Ион $[FeCl_2(Diars)_2]^{2+}$ может быть также выделен в виде чрезвычайно взрывчатого перхлората, устойчивого перрената, μ которого соответствует наличию Fe(4+), и недостаточно чистого хлорплатината; черные комплексы легко восстанавливаются SO_2 до красных комплексов Fe(3+). Получен также $[FeBr_2(Diars)_2][ClO_4]_2$, энергично взрывающий при нагревании. И. Рысс

670. **Спектрофотометрическое исследование комплекса трехвалентного железа с тиосульфатом. Часть I. Дас, Патнаик** (Spectrophotometric study of the ferric-thiosulphate complex. Part I. Das J., Patnaik D.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 4, 243—248 (англ.)

Спектрофотометрически при 500 и 600 *mμ* с применением метода непрерывных изменений изучены комплексы, образующиеся при смешении р-ров $FeCl_3$ или $Fe(NO_3)_3$ и $Na_2S_2O_3$ при 25°; влияние изменения окраски во времени элиминировалось экстраполяцией к нулевому времени, учитывающей S-образную форму кривой зависимости окраски от времени. Максимум поглощения в отсутствие к-ты соответствует образованию $[FeS_2O_3]^+$; поглощение при 600 *mμ* значительно больше, чем при 500 *mμ*, в связи с образованием продукта гидролиза $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$; есть указания и на образование $[Fe(OH)_2\text{-}Fe(S_2O_3)]^{2+}$. Сдвиг положения максимума поглощения в присутствии к-ты вызывается, по мнению авторов, не образованием комплексов $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ или $[Fe(S_2O_3)_3]^{3-}$, а связыванием части $S_2O_3^{2-}$ в $HS_2O_3^-$. И. Рысс

671. **Исследование окраски, связанной с присутствием железа в системах, содержащих фосфаты. Часть I. Спектрофотометрическое и электрометрическое исследование феррифосфатных комплексов в растворах. Рам, Бос, Кумар** (Studies on iron colour in phosphate system: Part I — Spectrophotometric and electrometric studies of ferriphosphate complexes in solutions. Ram Atma, Bose A. K., Kumar S.), J. Scient. and Industr. Res. 1956, (B—C) 15, № 2, B78—B86 (англ.)

При добавлении H_3PO_4 к р-ру железных квасцов в H_2SO_4 или к р-ру $FeCl_3$ в HCl наблюдается понижение окислительно-восстановительного потенциала и оптич. плотности, указывающее на образование фосфатных комплексов. На основании данных, полученных в результате спектрофотометрич. и электрометрич. исследований, авторы считают вероятным образование фосфатных комплексов состава $[FeCl(H_2PO_4)_3]^-$ — в системе $FeCl_3$ — HCl — H_3PO_4 и $[FeSO_4(H_2PO_4)_2]^-$ — в системе $FeSO_4$ — H_2SO_4 — H_3PO_4. Н. Полянский

672. **Изучение фосфатных комплексов в растворе. I. Фосфатные комплексы железа. Пилипенко А. Т., Иващенко Л. Н.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 656—660

Для определения состава фосфатного комплекса Fe(3+) в р-ре изучено светопоглощение р-ров $Fe(ClO_4)_3$ и H_3PO_4 (I) в интервале 320—420 *mμ*. Изомолярная серия для 0,1 *M* р-ров $Fe(ClO_4)_3$ и I при 320 и 360 *mμ* в среде 1 н. $HClO_4$ показала максимум светопоглощения при отношении $Fe^{3+} : PO_4^{3-} = 2:1$. Опыты по переносу ионов показали передвижение PO_4^{3-} к катоду. Сделан вывод, что комплекс имеет ф-лу $(Fe_2PO_4)^{3+}$. Изучена зависимость оптич. плотности при 320 *mμ* от конц-ии I при постоянной конц-ии Fe(3+). Рассчитана степень связывания Fe(3+) в комплекс; половина общего Fe(3+) связана в комплекс при избыточной конц-ии I $\sim 10^{-2}M$. Обсуждено значение вопроса для определения P в черных металлах. А. Бабко

673. **Устойчивость комплексов цинка и кадмия с 2,2′-дипиридилом и 1,10-фенантролином. Ямасаки, Ясуда** (Stability of zinc and cadmium complexes with 2,2′-bipyridine and 1,10-phenanthroline. Yamasaki Kazuo, Yasuda Motoo), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1324 (англ.)

Определены ступенчатые константы ($\lg k_1$, $\lg k_2$ и $\lg k_3$) и общая константа устойчивости ($\lg K$) комплексных соединений, 2,2′-дипиридила с Zn (5,4; 4,4; 3,5; 13,3) и Cd (4,5; 3,5; 2,5; 10,5) и 1,10-фенантролина с Zn (—; 5,9; 4,8; —) и Cd (—; 5,2; 4,2; —). В. Штерн

674. **К вопросу о взаимодействии солей цинка с тиосульфат- и роданид-ионами. Новаковский М. С., Мушкина М. Г.**, Укр. хим. ж., 1956, 22, № 3, 313—319

Методом измерения э. д. с. изучено взаимодействие солей Zn с ионами $S_2O_3^{-}$ и CNS^- в широком интервале конц-ий. Определены координационные числа n и константы нестойкости образующихся комплексов в присутствии различных электролитов при постоянной ионной силе μ. Не имея возможности решить вопрос о том, входят ли в состав комплексов ионы $ZnOH^+$ или ионы Zn^{2+}, авторы рассчитали константы нестойкости для обоих вариантов, обозначив их соответственно K и K'. Показано, что в системе $Zn(NO_2)_2 - Na_2S_2O_3$ образуется один комплекс с $n = 2$. В присутствии KNO_3 при $\mu = 1,7$ $pK = 2,13$, $pK' = 2,95$. В присутствии Na_2SO_4 при $\mu = 1,7$ $pK = 1,28$, $pK' = 2,18$; при $\mu = 3,0$ $pK = 1,57$, $pK' = 2,22$. В системе $Zn(NO_3)_2 - KCNS$ в присутствии KNO_3 при $\mu = 1,7$ образуются, по крайней мере, 2 комплекса: при малых конц-иях KCNS $n = 1$, $pK = 2,01$, $pK' = 1,55$; при больших конц-иях KCNS $n = 3$, $pK = 2,66$, $pK' = 2,18$.

И. Слоним

675. Устойчивость комплексных соединений металлов. Система ди- (три-н-бутилфосфин)-дихлоропалладий — н-октиламин. Меддингс, Буркин (Stabilities of complex compounds of metals. The system di(tri-n-butylphosphine) dichloropalladium (II) — n-octylamine. Meddings B., Burkin A. R.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1115—1123 (англ.)

При 25° измерены спектры поглощения в области 3600—2700 А р-ров $[PdCl_2(н\text{-}C_8H_{17}\text{-}NH_2)_2]$ (I), $[PdCl_2\text{-}(н\text{-}C_8H_{17}\text{-}NH_2)P(н\text{-}C_4H_9)_3)]$ (II), $[PdCl_2(P(н\text{-}C_4H_9)_3)_2]$ (III), $н\text{-}C_8H_{17}\text{-}NH_2$ (IV) и $P(н\text{-}C_4H_9)_3$ (V) в 2,2,4-триметилпентане. Сопоставление их со спектрами поглощения р-ров, одновременно содержавших I—V, позволило определить конц-ю каждого из реагентов и вычислить константы равновесия р-ций. Описан ряд графич. методов расчета, пригодных для подобных случаев; расчеты упрощаются малым коэфф. экстинкции и малой конц-ией V. Для р-ции $I + V \rightleftarrows II + IV$ $\lg K_1 = 3,34 - 3,72$ и $-\Delta F = 4,56 - 5,07$ *ккал*; для р-ции $II + V \rightleftarrows III + IV$ $\lg K = 3,89 - 4,34$ и $-\Delta F = 5,30 - 5,92$ *ккал*.

И. Рысс

676. Комплексоны. XXVIII. Устойчивость некоторых комплексов трехвалентного железа. Сравнение влияния оксициклогексилогой и оксиэтиловой групп. Координация аминогруппы трехвалентным железом. Андерегг, Шварценбах (Komplexone. XXVIII. Die Stabilität einiger Eisen (III)-Komplexe. Der Einfluss der Oxycyclohexylgruppe in Vergleich zu der Oxyäthylgruppe. Die Koordination der Aminogruppe an Fe III. Anderegg G., Schwarzenbach G.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 1940—1942 (нем.; рез. англ.)

2-Аминоциклогексанолдиуксусная к-та (I) является более энергичным комплексообразующим агентом, чем этаноламиндиуксусная к-та (II). Величины pK для первой ступени кислотной диссоциации FeZ^+ (комплексов Fe (3+) с I и II; Z^{2-}— анион комплексона) почти одинаковы для I и II. β-Аминоэтилиминодиуксусная к-та (III) образует чрезвычайно устойчивые комплексы FeZ^+, что указывает на образование связи Fe с группой NH_2. Значения pK_1 и pK_2 для FeZ^+ в случае комплекса с III, в котором источником протонов могут являться только молекулы воды гидратной оболочки, значительно больше (3,88 и 7,61), чем для комплексов с I и II, где возможно отщепление протона от гидроксильных групп. Часть XXVII, РЖХим, 1956, 67965. И. Рысс

677. Изучение реакций изотопного обмена в растворах зеленых модификаций солей хрома. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 3, 565—578

Периоды полуобмена ионов SO_4^{2-} между внешней и внутренней сферами растворенного зеленого сульфата Cr (3+) при 20 и 30° равны 1200 и 270 мин.; энергия активации равна 26,3 ± 3,5 *ккал/моль*. Характер кривых обмена доказывает равноценность ионов SO_4^{2-}, связанных во внутренней сфере. Длительное выдерживание р-ра после кипячения не изменяет константы скорости. Так как процесс перехода зеленой формы в фиолетовую значительно медленнее обмена SO_4^{2-} (длится несколько месяцев), то авторы полагают, что первоначальной причиной образования зеленой формы является гидролиз $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, приводящий к образованию гидроксоаквокомплексов; последние стабилизируются выходом во внутреннюю сферу ионов SO_4^{2-}, способных образовывать мостики между атомами Cr. Описаны данные об обмене SO_4^{2-} в основных сульфатах Cr (РЖХим, 1956, 68115), указывающие на наличие 2 типов гидроксосульфатных комплексов; увеличение числа групп OH в них способствует обмену SO_4^{2-}. Изотопный обмен Br^- в растворенном зеленом бромиде Cr (3+), изученный с помощью Br^{82} при 0—30°, протекает медленнее, чем превращение зеленой формы в фиолетовую. Это превращение задерживается в присутствии конц. HBr; в этом случае период полуобмена при 25° равен 6 ± 1 дням. По мнению авторов, основным фактором образования зеленого бромида является замещение молекул воды в $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ на ионы Br^-; все Br^- во внутренней сфере бромида равноценны. И. Рысс

678. О некоторых функциях, характеризующих ступенчатое комплексообразование в растворах. Яцимирский К. Б., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 3, 412—421

Рассмотрены основные функции, характеризующие ступенчатое комплексообразование в р-рах: «функция образования» $\bar{n}$, «закомплексованность» Φ (представляющая собой отношение общей конц-ии металла к конц-ии свободных ионов металла), «доля данного комплекса» α_m (отношение конц-ии данного комплекса (MA_m) к сумме конц-ий всех комплексных форм и свободных ионов металла). Установлена связь между $\bar{n}$, Φ и α_m и показаны пути вычисления по одной из этих функций остальных. $\bar{n}$, Φ и α_m могут быть вычислены из экспорим. данных, полученных при изучении ступенчатого комплексообразования методами растворимости, распределения, ионного обмена, э. д. с., полярографии и др. Приводятся ф-лы, связывающие рассматриваемые функции с измеряемыми на опыте величинами. Из серий значений $\bar{n}$, Φ и α_m можно вычислять ступенчатые константы устойчивости. Рассмотрены существующие методы вычисления констант устойчивости, предложено усовершенствование ранее описанного автором метода (РЖХим, 1954, 41064, 46234). К. Яцимирский

679. Влияние времени и температуры на рост частицураната натрия в шламмах в расплавленной каустической соде. Финдли, Грегори, Уэлдрик (The effect of time and temperature upon the growth of particles of sodium uranate slurries in molten caustic soda. Findlay J. R., Gregory J. N., Weldrick G.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R 1884, 1—4 (англ.)

Исследована зависимость изменения размера частиц Na_2UO_4 в шламмах в расплавленной каустич. соде от времени, т-ры и скорости перемешивания при 400—800°. При 400—500° за 2500 час. изменения не происходило. При 600° через 2500 час. обнаружены частицы размером 7,5 μ; при 800° скорость роста частиц значительна, и через 70 час. обнаружены частицы 30 μ.

В. Штерн

680. Расщепление дисилоксанов до силана гидридами металлов. Шам, Робинсон (Cleavage of di-

siloxanes to silane by metal hydrides. Schumb Walter C., Robinson Dean W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5294 (англ.)

Гексахлородисилоксан (I) реагирует с $LiAlH_4$ в эфирном или тетрагидрофурановом р-рах при —40, —33 или 0°: происходит восстановление и разрыв силоксановой связи с образованием силана по схеме $Cl_3SiOSiCl_3 + 2LiAlH_4 \rightarrow 2SiH_4$. В отсутствие р-рителя или в CCl_4 **р-ция не идет. Дисилоксан** также реагирует с $LiAlH_4$ в эфире по ур-нию $4Si_2OH_6 + 2LiAlH_4 = 8SiH_4 + Li_2O + Al_2O_3$. Борогидрид Li восстанавливает I до силана, но одновременно образуется 3-кратное кол-во диборана. Борогидрид и гидрид Na в диоксане не восстанавливают I даже при кипячении. И. Слоним

681. **Реакции кремния с карбонатами щелочных металлов. Кемптер, Альварес-Тостадо** (Reactions of silicon with the alkali carbonates. Kempter Charles P., Alvarez-Tostado C.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4-6, 203—207 (англ.; рез. нем.)

Т-ра начала р-ции смесей тонкоизмельченного Si и M_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) растет от Li к Cs; р-ция протекает наиболее бурно для Na. Авторы считают, что основная р-ция $2Na_2CO_3 + 2Si = Na_2Si_2O_4 + 2Na + 2CO$ сопровождается побочными р-циями $2CO = CO_2 + C$, $2Na + CO = Na_2O + C$ и $Si + 2CO = SiO_2 + 2C$. Аналогично протекают р-ции и с другими M_2CO_3. И. Рысс

682. **Определение температуры разложения гидразина в парогой фазе. Артулари** (Détermination de la température de décomposition de l'hydrazine en phase vapeur. Hartoulari M. R. de), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, S, 29 (франц.)

Изучено разложение N_2H_4 в парах в смеси с парами H_2O. Полученные значения (1180 ± 20° для гидрата) и линейная зависимость т-ры разложения от конц-ии N_2H_4 показывает, что в газовой фазе не происходит ассоциации N_2H_4 и H_2O. И. Слоним

683. **Наблюдение реакций образования $MgAl_2O_4$ и $BeAl_2O_4$ по спектрам люминесценции. Трофимов А. К.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 277—278

MgO, BeO и Al_2O_3, активированные 0,2% Cr_2O_3, получали разложением соответствующих нитратов с добавкой нитрата Cr и прокаливанием при 1100°. Смеси (1 : 1) MgO-Cr (I) и Al_2O_3-Cr (II) или BeO-Cr (III) и II спрессовывали в таблетки и прокаливали 30 мин. при 600—1700° через каждые 100°. Спектры люминесценции (СЛ) фотографировали при т-ре жидкого воздуха и возбуждении Hg-лампой. Смесь I с II, прокаленная при т-ре < 1200°, дает только линии II 692,7 и 694,2 $m\mu$ (линия I 698,3 $m\mu$ весьма слаба и на снимке отсутствует). В интервале 1200—1450° появляются и усиливаются линии $MgAl_2O_4$-Cr (IV) 684,5 и 684,7 $m\mu$ и ослабляются линии II. Выше 1450° остаются только линии IV. Таким образом, р-ция между I и II начинается при 1200° и заканчивается при 1450°. Смесь III с II при т-ре прокалки < 1100° дает только линии II (BeO-Cr не светится). В интервале 1100—1450° происходит исчезновение линий II и появление и усиление линий $BeAl_2O_4$-Cr (V) 677,0 и 678,7 $m\mu$. Смесь V с I при т-ре прокалки <1200° дает только линии V. В интервале 1200—1450° появляются и усиливаются линии IV и исчезают линии V таким образом, идет р-ция $BeAl_2O_4 + MgO \rightarrow MgAl_2O_4 + BeO$. А. Хейнман

---

684 К. **Учебник неорганической химии. Книга 2. Матиевич, Кеслер.** Перев. с хорв. (Szervetlen vegytan. II. kötet. Matijevics Egon, Keszler Mirko. Horvatból ford., Noviszád, «Testvériség-Egység», 1955, 273 str., il.) (венг.)

685 К. **Общая и неорганическая химия. Ребер.** Перев. с нем. (Algemene en anorganische scheikunde. Reber Th. Vertuit het duits. Amsterdam—Antwerpen, Wereld-Bibliotheek, 1955, 471 blz) (флам.)

686 К. **Лекции по неорганической химии. Чирилли** (Lezioni di chimica inorganica. Cirilli Vittorio, Torino, Ed. Levrotto e Bella, 1954, viii, 297 p., 2000 L.) (итал.)

687 К. **Руководство по неорганическому синтезу. Ключников Н. Г.,** Перев. с русс. (Manual de sinteză anorganică. Kliucinikov N. G. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tehn., 1955, 384 p., il.) (рум.)

688 К. **Неорганическая химия в вопросах и ответах. Изд. 6-е, доп. Тило** (Anorganische Chemie in Frage und Antwort. 6. verb. Aufl. Thilo Erich. Leipzig, Barth, 1956, 133 S., 3 DM) (нем.)

689 К. **Неорганическая химия для I курса сельскохозяйственных технических училищ. Изд. 2-е. Петру, Кучера, Доуша. Перев. с чеш.** (Anorganická chémia pre 1. roč. pôdohosp., techn. škôl. 2. vyd. Petru F., Kučera Č., Douša K. Z češ. Bratislava, SPN, 1956, 201, [2] s., il., 12 Kčs.) (словац.)

---

690 П. **Получение тетрахлорида урана. Полиссар** (Manufacture of uranium tetrachloride. Polissar Milton J.) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2725278, 29.11.55

Очень чистый UCl_4 с размерами кристаллов, пригодными для сублимации в вакууме, получается в приборе, содержащем зону испарения поступающего в прибор жидкого CCl_4 (I), расположенную выше и свободно сообщающуюся с реакционной зоной, содержащей UO_3, нагретый до 500°; пар I поступает в реакционную зону за счет своей тяжести. Удаляющиеся газообразные продукты р-ции, содержащие непрореагировавший I, выходит через обратный холодильник, возвращающий I в зону испарения: процесс ведется в токе инертного газа (N_2). Р-ция может проводиться с окислами U при 400—500°, в частности с UO_2 при 425—475°, лучше всего при 450°. И. Рысс

691 П. **Получение гексахлорида урана. Ван-Дайк, Эверс** (Preparation of uranium hexachloride. Van Duke Ross E., Evers Ernest Charles) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2725279, 29.11.55

UCl_6 получается действием р-ра хлора в CCl_4, содержащего до 20% Cl_2, при 65—170° (предпочтительно, 100—125°) на UCl_5, UCl_4 и UO_3 или их смеси. При использовании UO_3 в качестве исходного в-ва желательно введение UCl_5 в качестве промотора; молярное отношение $UCl_5 : UO_3$ должно быть 1—2. UCl_6 выделяется из охлажденной до 45—70° жидкой фазы испарением CCl_4 в токе воздуха, желательно содержащего Cl_2; продукт содержит 75—85% UCl_6; остальное приходится на долю UCl_5. И. Рысс

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 105, 106, 109, 129, 133, 141, 168, 169, 172—177, 376. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 333, 391, 400—402, 404, 425—427. Комплексные соед. 98, 99, 104, 179, 180, 371, 385, 501, 503, 631, 1189, 1200, 1230. Др. вопр. 1406, 1420, 1426, 1540, 1541

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьева М. С. Яншина*

692. **Образование элементов в звездах. Хойл, Фаулер, Бербидж, Бербидж** (Origin of the elements in stars. Hoyle F., Fowler William A., Burbidge G. R., Burbidge E. M.), Science, 1956, **124**, № 3223, 611—614 (англ.)

Образование элементов в звездах и распространенность всех изотопов элементов. А. Я.

693. **Реакции, приводящие к образованию элементов в звездах. Фаулер, Гринстейн** (Element-building reactions in stars. Fowler William A., Greenstein Jesse L.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, **42**, № 4, 173—180 (англ.)

Обсуждается вопрос о возможности процесса образования хим. элементов в звездах из H и He в настоящее время. Авторы предполагают некоторые возможные ядерные р-ции и делают выводы об изменении состава звезд в результате таких р-ций. Изучение спектрального состава звезд подтверждает отдельные выводы. Наиболее убедительным доказательством в пользу образования элементов в настоящее время можно считать открытие линий технеция в спектрах S-звезд. Л. Афанасьева

694. **Экспериментальное исследование полосы поглощения озона 9,6 μ в спектре Солнца. Уолшоу, Гуди** (An experimental investigation of the 9 . 6 μ band of ozone in the solar spectrum. Walshaw C. D., Goody R. M.), Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1956, **82**, № 352, 177—186 (англ.)

По методу Стронга (Strong J., J. Franklin Inst., 1941, **231**, 121) определены средние высоты слоя озона $h_{(озон.)}$ (18—19 *км*). Спектры поглощения в области 9,6 μ измерялись в Кембридже с марта по ноябрь 1952 г. (202 измерения) и с марта 1953 г. по март 1954 г. (370 измерений). Общее кол-во озона в атмосфере определялось в Оксфорде. Обнаружены сезонные колебания $h_{(озон).}$ в 3—4 *км* с минимумом в июне — августе; для объяснения предложен сезонный цикл изменений конц-ии озона в тропосфере (0—10 *км*) и нижних слоях стратосферы (10—16 *км*). А. Чемоданов

695. **Озон в атмосфере над Лос-Анжелосом. Ренцетти** (Ozone in the Los Angeles atmosphere. Renzetti N. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 909 (англ.)

Предварительное сообщение об измерении конц-ии озона, проведенном в течение 15 дней на специально сконструированном фотоэлектрич. спектрометре. Полученная конц-ия равна $3{,}5 \cdot 10^{-5}\%$, ошибка определения $1-2 \cdot 10^{-6}\%$. Р. Хмельницкий

696. **Образование Cl^{39} при низких давлениях под действием космического излучения. Уинсберг** (The production of chlorine-39 in the lower atmosphere by cosmic radiation. Winsberg Lester), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **9**, № 4, 183—189 (англ.)

Исследовано 5 образцов дождевой воды, собранных в разное время с площади в 450 $м^2$. Обнаружено присутствие Cl^{39}, получающегося по р-ции $Ar^{40} + \mu^- = Cl^{39} + n + \nu$. Величина активности, определенная с носителем и без носителя, лежит в пределах 1—10 отсчетов в минуту. Р. Хмельницкий

697. **О распределении элементов в метеоритах и Земле и о происхождении тепла в центре Земли. Юри** (Distribution of elements in the meteorites and the earth and the origin of heat in the earth's core. Urey Harold C.), Ann. geophys., 1955, **11**, № 1, 65—72 (англ.)

Термохимические расчеты и эксперим. данные позволяют сделать вывод, что конц-ия радиоактивных элементов в железных метеоритах не отражает их конц-ию в ядре Земли. Более вероятно, что K присутствует в ядре в достаточном кол-ве, чтобы поддержать адиабатич. градиент, и что U и Th присутствуют в количествах, достаточных для этой цели. Однако любое предположение о присутствии радиоактивных элементов в ядре должно рассматриваться как в высшей степени сомнительное. Л. Кузьмина

698. **Радиоактивный бериллий в атмосфере и на Земле. Питерс** (Radioactive beryllium in the atmosphere and on the earth. Peters B.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A41**, № 3, 67—71 (англ.)

Установлено, что около 1000 ядер радиоактивного Be^{10} ($T_{1/2}$ 2,7 млн. лет) на 1 $м^2/сек$ образуется под действием космич. излучения, вызывающего ядерные р-ции в атмосфере. Этим можно воспользоваться при определении скорости отложения илов в морях, а также других геологич. изменений поверхности, имевших место в третичный период. Л. Кузьмина

699. **О влиянии внешних условий на радиоактивный распад. Баранов В. И.**, Бюл. комис. по определению абсолют. возраста геол. формаций АН СССР, 1955, вып. 1, 77—79

Работами многих авторов доказано, что влияние на радиоактивный распад внешних условий — т-ры, давления, магнитного поля, космич. излучения и т. д.— не имеет никакого практич. значения при определении геологич. возраста, в пределах точности применяемых радиоактивных методов. Л. Кузьмина

700. **О распространенности C^{13} в известняках и углях. Джефри, Компстон, Гринхалш, Лейтер** (On the carbon-13 abundance of limestones and coals. Jeffery P. M., Compston W., Greenhalgh D., Laeter J. de), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, 255—286 (англ.)

Определен изотопный состав углерода в 41 образце известняков (I) и 42 образцах углей (II), взятых в 58 точках Австралии и Тасмании. Анализ проведен на масс-спектрометре; углерод вводился в виде CO_2; за стандарт взят CO_2 из чистого гомог. доломита. Результаты анализа (в $\delta\%$) лежат в пределах: I третичные от —8,1 до +1,7, среднее —5,6; I мезозойские от —1,2 до +2,0; I верхнепалеозойские от —12,7 до +2,1; I девонские от —1,7 до +4,7, среднее +1,2; I нижнепалеозойские от —2,9 до +2,0; II пермские от —26,2 до —12,0; II мезозойские от —27,3 до —19,7; углистые глинистые сланцы и графиты разного возраста от —36,0 до —14,7. Наблюдаемые колебания в изотопном составе могут быть вызваны только изменениями в изотопном составе гидросферы и атмосферы со временем. Основной причиной колебаний является периодич. диастрофизм, изменяющий баланс углеродного цикла в атмосфере. Р. Хмельницкий

701. **Аппаратура для определения возраста по C^{14}. Балларио, Беневентано, Де-Марко, Магистрелли, Кортези, Мантовани** (Apparatus for carbon-14 dating. Ballario C., Beneventano M., De Marco A., Magistrelli F., Cortesi C., Mantovani T.), Science, 1955, **121**, № 3143, 409—412 (англ.)

Для определения возраста по C^{14} вносится ряд изменений в метод Либби (Libby W. J., Radiocarbon Dating Chicago, Univ. of Chicago Press, 1952). 1. Неуглистые

материалы обугливаются в закрытом тигле и после этого обрабатываются HCl. 2. В первом цикле р-ций (сжигание образца в токе кислорода, поглощение образовавшейся CO_2 в NH_4OH и осаждение $CaCO_3$ при добавлении $CaCl_2$) отброшена стадия с использованием жидкого азота. 3. В стадии обработки $CaCO_3$ соляной к-той с последующим восстановлением до элементарного углерода не требуется пониженного давления, поэтому вся р-ция производится в аппарате Киппа, к которому присоединена трубка из нержавеющей стали с магнием. 4. Измерения производятся на Г.—М.-счетчике с четырьмя элементами, позволяющем производить одновременно измерение 4 образцов. Для образца с известным историч. возрастом ~2600 лет, определено 2730 ± 240 лет. Л. Кузьмина

702. Извлечение органического углерода из костей при определении возраста по C^{14}. Мей (Isolation of organic carbon from bones for C^{14} dating. May Irving), Science, 1955, **121**, № 3145, 508—509 (англ.)

Производится пиролиз кости в атмосфере азота с последующей кислотной обработкой минер. части образца. Л. Кузьмина

703. Возраст уранитов по размерам их элементарных ячеек. Вассерштейн, Химстра (Age of uraninites from dimensions of their unit cells. Wasserstein B., Hiemstra S. A.), Nature, 1955, **176**, № 4478, 405—406 (англ.)

Дискуссия по статье Вассерштейна (РЖХим, 1955, 37098). Р. Хмельницкий

704. Выщелачивание радона из радиоактивных минералов. Джилетти, Калп (Radon leakage from radioactive minerals. Giletti Bruno J., Kulp J. Laurence), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 481—496 (англ.)

Произведено искусств. выщелачивание Rn из первичных и вторичных урановых минералов. Измерения проводили при равновесных и неравновесных условиях. Исследуемый образец (0,5—30 *г*) помещали в стеклянную запаянную трубку, которую выдерживали при постоянной т-ре в течение 30 дней, затем вскрывали, и накопившийся Rn переводили в ионизационную камеру для измерения. При исследовании в неравновесных условиях образец либо запаивали на время от 3 до 120 мин. для накопления выделяющегося Rn, либо через образец продували сухой азот, увлекающий с собой в ионизационную камеру Rn. Потеря Rn при комнатной т-ре из образцов урановой смолки колеблется от 0,064% до 16,6%. Последнее значение дает тонкодисперсная смоляная руда. Соответствующие значения Rn для уранинита 0,58—0,80%, самарскита 0,03%, карнотита 17—27%, циркона 1,6—6,2%. При увеличении т-ры до 150° выщелачиваемость Rn возрастает почти вдвое, но затем в интервале 200—300° падает, что объясняется перекристаллизацией, уменьшающей внутреннюю поверхность образца. Если при определении возраста по отношению Pb^{206}/U^{238} ввести поправку на выщелачивание Rn, то полученные данные будут совпадать с данными, найденными из отношения Pb^{207}/U^{235}. Л. Кузьмина

705. Уран в фосфоритах. Бурек (Uran w fosforytach. Burek Jerzy), Przegl. geol., 1956, № 4, 158—159 (польск.)

Содержание U в фосфоритах составляет, в среднем, 0,010%, достигая в отдельных случаях 0,127%. Конц-ия U возрастает пропорционально содержанию P_2O_5, CO_2, F и органич. в-в, вследствие чего предполагается, что U в фосфоритах связан с фосфорнокислыми минералами. Принимаются следующие пути процесса накопления U в фосфоритах: 1) осаждение из морской воды вместе с P_2O_5, 2) адсорбция U из морской воды фосфатным осадком и 3) адсорбция из вод, проходящих через залежи фосфоритов. Мировые запасы фосфоритов достигают многих миллиардов тонн, и поэтому может быть рентабельно извлечение U из этих руд. Н. Лобанов

706. Колебания в природной распространенности изотопов лития. Камерон (Variation in the natural abundance of the lithium isotopes. Cameron A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2731—2733 (англ.)

Произведено определение изотопного отношения $Li^7 : Li^6$ в образцах продажной соли Li_2SO_4, а также в литии, выделенном из 15 образцов сподумена, лепидолита, амблигонита и трифилита. С помощью масс-спектрометра измерялись ионы $[Li^6 Li^7 J]^+$ и $[Li^7 Li^7 J]^+$ с массой 141 и 140. Величина отношения $Li^7 : Li^6$ в продажной соли колеблется между 12,44 и 12,93. Пределы отношения в минералах составляют 12,47—12,72. Опытным путем установлено, что при осаждении 10% лития в присутствии 5%-ного нитритного р-ра, при добавлении Na_2CO_3 и нагревании в течение часа с последующим быстрым фильтрованием Li_2CO_3 отношение 7 : 6 равно 13,07, тогда как в исходном материале оно равно 12,87. Это указывает на то, что при хим. операциях имеет место частичное разделение изотопов. Л. Кузьмина

707. Шунгит из пород спилито-альбитофировой формации окрестностей г. Красноуральска (Средний Урал). Александров А. И., Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 5, 99—103

Впервые для Урала описан редкий органогенный минерал шунгит, присутствующий в виде включений и мелких прожилков в спилитах, диабазовых порфиритах, туфогенно-кремнистых, филлито-кремнистых и кремнистых сланцах, радиоляриевых яшмах, карбонатных и зеленых сланцах, сульфидно-кварцевых жилах и других (осадочных, метаморфич. и жильных) породах. Установлено, что осадочные породы являются первоисточником углерода. Тепловое контактовое воздействие на эти породы лавовых излияний привело к метаморфизации содержащихся в них битумов и образованию шунгита. Вторым фактором, способствующим шунгитообразованию, является тектоника. Произведены хим. анализы шунгита и шунгитсодержащего сланца в воздушно-сухой, абс. сухой и горючей массе. Хим. состав воздушно-сухого минерала (в %): С 92,75, Н 1,42, влага 2,15, зола 2,79, сумма 99,11. Спектральный анализ обнаружил только слабые линии Mn. Г. Воробьев

708 Стабильность смитсонита. Харкер, Хатта (The stability of smithsonite. Harker R. I., Hutta J. J.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 4, 375—381 (англ.)

На основании 45 опытов определены точки кривой т-ра — давление CO_2 в р-ции $ZnCO_3 \rightleftarrows ZnO + CO_2$ при давлении до 3500 *кг/см²*. При давл. 700, 2100 и 3500 *кг/см²* кривая проходит соответственно через 310, 410 и 460°. Р. Хмельницкий

709. Парадамит — новый арсенат цинка из Мексики. Суицер (Paradamite, a new zinc arsenate from Mexico. Switzer George), Science, 1956, **123**, № 3206, 1039 (англ.)

Описан новый минерал, обнаруженный с миметитом и адамитом в лимоните из рудника Охуэло (Мапими, Дуранго). Состав: $Zn_2(AsO_4)(OH)$ — мышьяковый аналог тарбуттита. Величина кристаллов до 5 *мм*, сингония триклинная. Минерал диморфен адамиту, отчего и получил свое название «парадамит». Оптич. данные: двуосный отрицательный, $2V = 50°$, $\alpha = 1{,}726$, $\beta = 1{,}771$, $\gamma = 1{,}780$ ($\pm 0{,}002$). Спайность по (010). Цвет бледно-желтый, черта белая, блеск стеклянный. Уд. в. 4,55 ± 0,02. Результаты хим. анализа (в %): ZnO 56,22, FeO 0,45, Fe_2O_3 0,12, As_2O_5 40,17, H_2O^+

3,44, H_2O^- отсутствует; сумма 100,40. Получены рентгенограммы парадамита, тарбуттита и адамита.
Р. Хмельницкий

710. **Ненадкевит — новый силикат урана. Поликарпова В. А.,** Атом. энергия, 1956, № 3, 132—134

Описан новый силикат U, TR, Ca и Mg, открытый в СССР в 1952 г. Минерал представляет собой непрерывный изоморфный ряд с крайними членами: U^{4+} и U^{6+}. Обнаружен в виде кристаллов (0,05—0,001 *мм*), их сростков и плотных масс в зонах Na-метасоматоза безымянного Fe—U-месторождения в парагенезисе с браннератом, иттросфеном, уранинитом, ураносодержащим малаконом и апатитом. Габитус кристаллов удлиненно-призматический. Спайность отсутствует. Сингония ромбическая; ф-ла $(U^{4+}, Y, Ce, Th)U^{6+}(Ca, Mg, Pb)[SiO_4]_2[OH]_4 \cdot n\,H_2O$. Цвет черный, зелено-черный, коричневый до красно-бурого, оранжевого и желтого. Блеск стеклянный до жирного. Уд. в.: 4,16—4,81 (черного); 3,80—3,91 (коричневого), 3,56—3,70 (желто-оранжевого). Очень хрупкий, не люминесцирует, растворяется в к-тах (1 : 10), не электромагнитен, обычно изотропитизированный, реже имеет пятнообразную анизотропию. В проходящем свете N_m = 1,716—1,781 (темные разности), N_m = 1,618—1,635 (светлые). Кривые нагревания всех разновидностей идентичны. Снята дебаеграмма. Пределы хим. состава черной, красно-бурой, оранжево-коричневой и оранжево-желтой разновидностей по 6 анализам (в %): MgO 0,7—11,08, CaO 4,04—8,30, PbO 6,37—11,7, Fe_2O_3 от следов до 8,64, TR_2O_3 0,31—1,29, ThO_2 от следов до 0,34, SiO_2 10,60—20,25, UO_2 0,60—21,72 (2 определения), UO_3 30,94—66,10, H_2O 5,59—9,86. Редкие земли по данным полуколич. рентгеноспектрального анализа представлены иттриевой и цериевой группами. Результаты изотопного анализа свинца: Pb^{204} 0,082, Pb^{206} 87,7, Pb^{207} 10,1, Pb^{208} 2,1.
Р. Хмельницкий

711. **Гидронастуран и ургит — новые минералы из группы водных окислов урана. Гецева Р. В.,** Атом. энергия, 1956, № 3, 135—136

Описаны два новых минерала, обнаруженные в 1947 г. в окисленной зоне безымянного гидротермального месторождения урановых руд в СССР. Оба минерала являются членами единого ряда последовательного окисления и гидратации настурана. Гидронастуран (I) $UO_2 \cdot kUO_3 \cdot n\,H_2O$, где k = 2,3—5, n = 3,9—9, встречается в плотных массах и натечно-почковидных выделениях в глубокой части зоны окисления. Ургит (II) $UO_3 \cdot nH_2O$, где n = 2,3 — 3,1, развивается в средней части разреза зоны окисления, образуя плотные аморфные выделения. Спайность отсутствует у обоих. Цвет I черный, II от красновато-желтого до янтарно-желтого; блеск стеклянный; хрупкие; твердость I 3,1—3,8, II 2—3; уд. вес I 4,3, II 4,17. Показатель преломления I снижается по мере гидратации и окисления от 1,738 до 1,715, для II — от 1,705 до 1,681. У II практически отсутствует люминесценция. Кристаллич. индивиды II двуосны; n_g = 1,669—1,680, n_p = = 1,647—1,657. Минералы растворимы в HCl: I оставляет нерастворимый осадок, у II осадок растворяется при нагревании. Результаты двух неполных микрохим. анализов: I UO_2 22,2; 11,90; UO_3 54,07; 63,00; PbO 5,64; 5,78; H_2O 5,71; H_2O^- 3,77, H_2O^+ 3,44; II (красновато-желтая и янтарно-желтая разности) UO_3 70,83; 71,09; PbO 2,67; 2,90; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 4,23; 1,89; SiO_2 3,92; 3,80; H_2O 10,42; H_2O^- 7,95; H_2O^+ 6,14. Спектральный анализ II обнаружил дополнительно Mg, Co, Bi, V, Cu, J, Be (?). По распространенности и промышленному значению II уступает I.
Р. Хмельницкий

712. **Химическое фазовое равновесие и физическая структура внутри Земли. Симадзу** (Chemical phase equilibrium and physical structure within the earth's mantle. Shimazu Yasuo), J. Phys. Earth, 1956, 4, № 1, 1—6 (англ.)

Показано, что под действием гравитационной дифференциации легкие породы выдавливаются в верхние слои Земли даже при низких т-рах. Из термодинамич. расчета равновесия в системе Fe—Si—O для модели Земли O : Fe : Si = 49 : 34 : 17 следует, что слой Fe_2SiO_4 разлагается на глубине 1 000 *км* от земной поверхности с выделением железа, что сопровождается эффектом Джефриса. На основании литературных данных вычислены ΔH и ΔG р-ций $Fe + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows FeO$, $Si + O_2 \rightleftarrows SiO_2$, $2FeO + SiO_2 \rightleftarrows Fe_2SiO_4$ в интервале 1000—5000°.
А. Чемоданов

713. **Связь между окислительными свойствами некоторых глинистых минералов и содержанием внутриструктурных ионов Fe^{3+}. Блок, Шарбоннель, Кайзер** (Rapport entre les propriétés oxydantes présentées par certains minéraux argileux, et les ions ferriques intrastructuraux. Bloch Jean-Michel, Charbonnelle Jacques, Kayser Fernand), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 507—511 (франц.)

При смешении монтмориллонита или других глинистых минералов, содержащих ионы Fe^{3+} внутри кристаллич. решетки, с различными органич. в-вами (бензидин, лейкосоединения), адсорбирующимися на поверхности этих минералов, получаются окрашенные в-ва. Исследования авторов показывают, что при этом ионы Fe^{3+} восстанавливаются в ионы Fe^{2+}, в то время как адсорбированное на поверхности минералов в-во окисляется и окрашивается. Имеется стехиометрич. соотношение между кол-вами образовавшегося Fe^{2+} и полученного окрашенного в-ва. Интенсивность р-ции зависит от кол-ва внутриструктурных ионов Fe^{3+} и от степени адсорбции органич. в-в глинистыми минералами.
В. Красинцева

714. **К вопросу об энергетике магматических горных пород и рудных образований. Садецкий-Кардош** (Über die Energetik der magmatischen Gesteins- und Erzgebilde. Szadeczky-Kardoss E.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1955, 3, № 1-3, 163—172 (нем.)

На основании потенциалов соединений важнейших магматич. и остаточно-магматических (пегматитовых, пневматолитовых и гидротермальных) минералов устанавливается, что кристаллизация происходит в порядке постепенно уменьшающихся потенциалов, которые в случае металлич. или ковалентной связи приблизительно равны потенциалам сингенетич. нерудных минералов разнополярной связи. Кристаллизационная последовательность остаточно-магматических элементов зависит от атомных потенциалов, катионов (ряд Эммонса) и соединяющихся с ними анионов. Рассмотрены две фазы полной магматич. кристаллизации.
С. Коган

715. **О гидратации и окислении слюд. Цветков А. И., Вальяшихина Е. П.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, 74—83

Установлено, что мусковит (М) при растирании поглощает воду (до 6,54%), которая при нагревании выделяется постепенно вплоть до 900°, в то время как М, настриженный ножницами, выделяет гидроксильную воду скачкообразно в интервале 800—900°. При длительном растирании М становится рентгеноаморфным, приобретает способность к катионному обмену K и Na на Ca и дает некоторые цветные р-ции, характерные для гидрослюд и монтмориллонитов. Все это свидетельствует о глубоких структурных изменениях, происходящих в слюдах (С) при растирании. В железистых С при нагревании в интервале 500—900° происходит окисление Fe^{2+} за счет кислорода гидроксила, причем выделяется свободный водород. Оставшееся Fe^{2+} окис-

ляется за счет кислорода воздуха при 1100°, в момент распада решетки минерала. Аналогичное окисление Fe^{2+} происходит при растирании железистых С. Гидратация и окисление С при растирании приводят к аналитич. ошибкам, поэтому для определений H_2O и FeO С необходимо настригать ножницами. При диагностике тонкодисперсных С надо с осторожностью пользоваться термоаналитич. характеристиками крупнокристаллич. С. Факт выделения из биотитов и флогопитов при нагревании свободного водорода наводит на мысль о наличии его при образовании этих С в природе.

А. Александров

716. **Псевдоморфизм в осадочном минералообразовании. Абрамович Ю. М.** Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 80—86

Обзорная статья. Попутно автор сообщает о найденном им новом типе псевдоморфозы одной разновидности минерала по другой разновидности того же минерала: псевдоморфоза окристаллизованного гипса по волокнистому, названная по месту нахождения ордитом (с. Орда, Молотовской обл.). Такой тип псевдоморфоз предложено называть автопсевдоморфозами, а все остальные — аллопсевдоморфозами. Библ. 29 назв.

Р. Хмельницкий

717. **Парагенезис акцессорных минералов. Мурхаус** (The paragenesis of accessory minerals. Moorhouse W. W.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 3, 248—262 (англ.)

Предполагается, что акцессорные минералы (АМ) изверженных пород (апатит, циркон и сфен), обладающие приблизительно такой же растворимостью в магматич. расплавах, как и породообразующие минералы, но значительно меньшей конц-ией, образуются на поздних стадиях кристаллизации магмы. Это предположение подтверждается: 1) отсутствием сегрегаций АМ в нижних частях дифференцированных массивов, 2) наличием повышенных кол-в АМ в контактово-метаморфических образованиях и в пегматитах, 3) присутствием АМ в основной массе порфировых пород, 4) неравномерностью их распределения в породах, 5) приуроченностью к стыкам зерен породообразующих минералов, трещинам, измененным участкам и т. д. Рассмотрены ассоциации АМ с породообразующими минералами и колич. подсчетами в шлифах. Доказана преимущественная связь АМ с поздними минералами, главным образом, с биотитом, роговой обманкой, магнетитом, щел. пироксеном и др. В противоположность изверженным породам, гнейсы и сланцы осадочного происхождения характеризуются равномерным распределением АМ и отсутствием связи их с определенными породообразующими минералами. Таким образом, парагенезис АМ может указывать на генезис пород. Автор считает, что методы использования АМ для корреляции интрузий в свете настоящей работы должны быть пересмотрены.

В. Александров

718. **Изучение физико-химической природы глин в Эйбане (Изера). Сарро-Рено-де-Креснёй** (Observations sur la nature physico-chimique des argiles d'Eybens (Isére). Sarrot-Reynauld de Cressenеuil J.), Travaux Lab. géol. fac. sci. Univ. Grenoble, 1953 (1954), **31**, 243—246 (франц.)

Четвертичные глинистые отложения Эйбана представляют собой чередование горизонтальных слоев серого и темного цвета толщиной в несколько *см* и общей мощностью 200 *м*. По минералогич. составу глины различных слоев качественно идентичны и состоят из кварца,кальцита и иллита. Светлые глины содержат больше кварца, а темные — органич. в-ва. Кол-во $CaCO_3$ 31% (светлые) и 19% (темные), нерастворимый в HCl остаток 71 и 79%. Радиоактивность ($\beta+\gamma$, в имп/час): светлые глины 215, темные 118. Светлые глины, представляющие собой более грубые отложения, богатые тяжелыми радиоактивными металлами и кварцем, по-видимому, содержат много материала, принесенного потоками; повышенное содержание в них $CaCO_3$ объясняется более высокой т-рой материнских вод. Темные глины беднее детритовым материалом и растворенными солями и богаче глинистой фазой и органич. в-вом. Автор приходит к выводу, что светлые глины отлагались в течение летнего периода, а темные — в течение зимнего, в обоих случаях — в щел. восстановительной среде. Наиболее вероятным представляется, что образование глинистых отложений происходило в глубоком межледниковом бассейне.

В. Красинцева

719. **Приложение принципов растворимости к системе варисцит — каолинит. Киттрик, Джэксон** (Application of solubility product principles to the variscite-kaolinite system. Kittrick J. A., Jackson M. L.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1955, **19**, № 4, 455—457 (англ.)

Исследована р-ция варисцита с H^+ и OH^- в водн. р-рах. Отсутствие адсорбционного пика гидроксила при 2,75μ в ИК-спектре варисцита приводит к ф-ле $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. Произведение растворимости варисцита в воде пропорционально $[OH^-]^2$ только при pH 4. Изменение отношения твердая фаза : р-р существенно не меняет произведение растворимости. Добавление каолинита к системе варисцит — вода (pH 4,2) повышает молярную конц-ию алюминия в р-ре с $2,3 \cdot 10^{-5}$ до $4,8 \cdot 10^{-5}$ и снижает конц-ию фосфата с $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $0,7 \cdot 10^{-4}$.

А. Чемоданов

720. **О глинистых породах и их месторождениях. II. «Глина» и «каолин» с точки зрения геохимии (продолжение 8). III. О происхождении месторождений глин, используемых в качестве основы керамического сырья (продолжения 1—6). Феттер** (Grundsätzliche Bemerkungen über Tongesteine und ihre Lagerstätten. II. Geochemische Betrachtungen zum Problem «Ton» und «Kaolin» (8. Fortsetzung). III. Über die Entstehung von Tonlagerstätten als Basis keramischer Rohstoffe. Fortsetzungen (1—6). Vetter Hans), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1953, **86**, № 23, 571—573; № 24, 595—597; 1954, **87**, № 9, 208—210; № 11, 275—277; № 12, 302—304; № 13, 323—326; № 14, 347—349; № 15, 372—373; № 16, 394—396 (нем.)

II. (8—1) Популярный обзор породообразования.

II. (8—2). Обзорные данные о генезисе глин и значении этого для керамич. технологии.

III. Популярно изложены современные представления о распределении хим. элементов в земной коре.

III. (1). Породообразующие минералы магматич. пород в условиях дневной поверхности неустойчивы и, проявляя тенденцию к кислородному равновесию, переходят в более устойчивое состояние. Образование глин невозможно без участия таких факторов, как климат, флора, времена года и т. п. Все старые теории каолинизации следует считать устаревшими.

III. (2). Приведен перечень каолиновых месторождений Германии и дан список соответствующей литературы. Указаны породы, за счет которых образовались каолины.

III. (3). Обзор данных по минералогич. составу каолинов и глин Германии.

III. (4). Изучение веальденских глин нижнего мела (район Ганновера) показало, что вместо каолинита во всех исследованных пробах присутствуют преобладающий огнеупорный глинистый минерал, отличающийся от каолинита, и слюдоподобный глинистый минерал.

III. (5). Обсуждается возможность применения глинистых слюдистых минералов в электрокерамике.

III. (6). Кривые нагревания, полученные Леманом для немецких огнеупорных глин, показали, что главным их минералом является не каолинит, а неизвестный новый минерал, очень близкий к каолиниту. Кривые нагревания этого минерала напоминают кривые нагревания английских огнеупорных глин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 48762. Г. Воробьев

721. Металлогения — геологическая основа поисков месторождений полезных ископаемых. Абдуллаев Х. М., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат, УзССР, 1955, 39—53

Металлогения выдвигается как самостоятельная наука, имеющая свои особенные задачи и методы исследования, и большое значение для поисков месторождений и перспективных оценок рудных районов. А. Попов

722. Советская классификация карбонатных пород и химически осажденного $CaCO_3$. Обзор. Чэленджер (Soviet classification of carbonate rocks and chemically precipitated $CaCO_3$: a review. Chilingar George V.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1955, **39**, № 9, 1885—1889 (англ.)

Излагается простой графич. метод литолого-геохимической характеристики карбонатных пород по величине нерастворимого остатка и содержанию углекислоты карбонатов, предложенный И. А. Юркевичем. Рассматриваются также основные типы хемогенного $CaCO_3$ в осадочных карбонатных породах, выделенные Г. И. Теодоровичем. Л. Листова

723. Десмин и кальцит с Шарташского гранитного массива. Подногин А. К., Юдин И. А., Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 145—146

Произведено краткое морфологич. описание и определены простейшие оптич. константы образцов десмина и кальцита из пегматита. Ассоциирующие минералы: эпидот, микроклин, мусковит и кварц. Спектроскопич. состав: десмин — Si и Al много, Ca 1—10, Mg и Na 0,1—1, Fe 0,01—0,1, Mn 0,001%; кальцит — Ca много, Mg и Fe 1—10, Si и Sr 0,1—1, Mn и Na 0,1, Al и V 0,01—0,1, Ti 0,01, Pb 0,001%. Г. Воробьев

724. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. Островский И. А., Тр. ин-та геол. руд. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, 1956, вып. 1, 217

725. К изучению гидросиликатов никеля из Кржемже, Южная Чехия. Сланский (Příspěvek k poznání hydrosilikátu niklu z Křemže v jižních Čechách. Slánský Ervín), Univ. Carolina. Geol., 1955, **1**, № 1, 1—28 (чеш.; рез. русс., англ.)

Микроскопическим, рентгенографич., термич. и спектральным методами изучены редкие минералы пимелит $(Ni, Mg)_3[(OH)_8(Si_4O_{10})] \cdot nH_2O$ и непуит (ревдинскит) $(Ni, Mg)_6[(OH)_8(Si_4O_{10})]$ — продукты разрушения серпентинита. Для сравнения произведены рентгеновский и термич. анализы пимелита из Франкенштейна (Замбковицы) в Силезии. На основании анализов автор считает, что пимелит не может быть отнесен к группе монтмориллонита, как это считает Штрунц (Strunz H., Mineralogische Tabellen. 2 Aufl. Leipzig, 1949), а непуит является типичным представителем групп серпентина. По данным 5 спектральных анализов оба минерала содержат в разных сочетаниях: Mg, Ni, Si, Mn, Fe, Ca, Al, Ba, Cu, Ti, Cr, Zn, Na, Ag и Sr. Г. Воробьев

726. Эруптивные породы района плато Радана. Ристич (Еруптивне стене Радана и његове шире околине. Ристић Предраг). Геол. ан. Балкан. полуострова, 1955, **23**, 163—187 (серб., рез. нем.)

Петрографическое описание амфиболовых и пироксеновых андезитов, амфиболовых и пироксеновых дацитов и пирокластич. пород. Приведены хим. анализы: амфиболового андезита с гиперстеном и авгитом, авгито-гиперстено-роговообманкового андезита, амфиболо-авгитового андезита и выделенного плагиоклаза — андезина. Г. Воробьев

727. Реакционные структуры биотита в четвертичных гранодиоритовых массивах Сербии. Карамата (Die Reaktions-Gefüge des Biotits in tertiären Granodioritmassiven Serbiens. Karamata S.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, № 4, 73—82 (нем.)

В четвертичных гранодиоритовых массивах Бораньи и Копаоники (Сербия) наблюдается замещение биотита ортоклазом и роговой обманкой вместо нормальной последовательности выделения: роговая обманка — биотит. В качестве причины такого замещения принимается, что кристаллизация гранодиоритовых магм происходила в 2 стадии. Первая проходила на больших глубинах при большом внешнем давлении, большом содержании воды и умеренно высокой т-ре. При этом осаждались биотит и андезин. Вторая стадия осуществлялась после подъема магмы в более высокие участки земной коры с уже выделившимся биотитом и андезином. Вследствие повышения т-ры кристаллизации и понижения содержания воды происходило выделение роговой обманки и ортоклаза с замещением ранее выделившихся минералов. Л. Афанасьева

728. Хлоритоид в породах криворожской свиты. Шендерова А. Г., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 8, 133—140

Продолжая работы по изучению хим. и минералогич. состава хлоритоида в метаморфич. сланцах Кривого Рога (Тарасенко В. Е., О некоторых кристаллических сланцах Криворожского рудоносного района, Воронеж, 1923), автор описал этот минерал, взятый на руднике имени Фрунзе. Применялись методы: хим., спектральный, кристаллооптич., термич. и рентгеновский. Хим. состав (в %): SiO_2 29,98, TiO_2 0,34, Al_2O_3 34,70, Fe_2O_3 2,02, FeO 22,87, MnO 0,23, MgO 2,58, CaO 0,35, Na_2O 0,15, H_2O^+ 7,15, H_2O^- 0,18, сумма 100,35. Кристаллохим. ф-ла: $(Fe^{2+}_{0,6}Mg_{0,35})_{0,95}(Fe^{3+}_{0,1}Al_{1,8})_{1,9}[OH]_2 \cdot [Al_{1,55}Si_{2,45}O_{10}] Fe[OH]_{1,9}$. Спектральный анализ обнаружил следы Ge и Ga. Уд. в. 3,43. Ассоциирующие минералы: хлориты, серицит, кварц, турмалин, мусковит, акцессорные и рудные. Хлоритоид образовался при комбинации двух процессов: метаморфич. и гидротермального. Вторичные изменения выразились, главным образом, в замещении тюрингитом. Г. Воробьев

729. К изучению аутигенных минералов осадочных пород. Бобровник Д. П., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4, Львов, Львовск. ун-т, 1956, 73—79

При распределении минералов осадочных пород на аутигенные (I) и аллотигенные (II) часто используется не вся совокупность признаков и свойств минерала. Так, идиоморфизм минералов считается достаточным для зачисления их в группу I. В ряде случаев в эту же группу включаются II магматич. или метаморфич. происхождения. Аутигенные минералы могут быть использованы как указатели физ.-хим. условий образования вмещающей осадочной породы при условии, если известны физ.-хим. параметры возникновения самих аутигенных минералов. Генетич. положение минерала определяется правильно только с учетом общегеологич. данных о породе, результатов петрографо-минералогич. исследований и данных о минер. парагенезисе. Р. Хмельницкий

730. Изменение ильменита в прибрежно-морских россыпях. Бейли, Камерон, Снедден, Уиг (The alternation of ilmenite in beach sands. Bailey S. W., Cameron E. N., Spedden H. R., Weege Randall J.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 3, 263—279 (англ.)

Изучены продукты стадийного изменения ильменита из прибрежно-морских россыпей Мозамбика, Цейлона, Флориды и Бразилии. Ильменит изменяется в аморфные окислы Fe и Ti (образующие механич. смесь или изоморфное соединение), которые затем переходят в агрегат ориентированных микроскопич. кристаллов рутила или, реже, брукита (лейкоксена). Выделены 3 основные стадии изменения, продукты которых различаются по хим. составу, цвету, оптич., рентгеновским и магнитным свойствам. На электромагнитном сепараторе получены фракции, обогащенные продуктами той или иной стадии изменения ильменита, причем магнитная проницаемость убывает от ильменита к лейкоксену. Для образца из Мозамбика фракция, отделяющаяся при силе тока 0,25 *а*, содержит 56,90% TiO_2 и 28,15% FeO, при 0,8 *а* 82,1% TiO_2 и 6,9% FeO, оставшаяся немагнитная фракция содержит 95,2% TiO_2 и 0,9% FeO. Арканзит, описанный другими авторами как продукт изменения ильменита (Miller R., Amer. Mineralogist, 1945, **30**, 65—75), в изученных образцах обнаружен не был. Изменение ильменита, вероятно, происходило в гипергенных условиях на конечных стадиях переноса зерен или непосредственно в россыпях. В. Александров

731. **О новообразовании турмалина в нижнекембрийских отложениях Иркутского амфитеатра. Тихомирова Н. Я.,** Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 8, 126—132

Изучены процессы регенерации терригенных зерен турмалина (Т) в названных отложениях по материалам Бельской опорной скважины в интервале глубин 1000—1922 *м*. В отложениях обнаружены минералы ряда дравит — шерл и ряда шерл — эльбаит. На окатанные кристаллы этих минералов с одного конца по оси *Np* нарастает новообразованный Т, сохраняющий оптич. ориентировку первичного Т, но отличающийся более слабой окраской, большей прозрачностью и пониженным показателем преломления. Отмечены две стадии регенерации Т: 1) образование наростов и кайм неправильной формы; 2) нарастание отдельных тонкопризматич. идиоморфных кристаллов или их щетковидных скоплений. Кол-во регенерированных зерен Т увеличивается в горизонтах, содержащих повышенные кол-ва регенерированных зерен кварца, полевых шпатов, а также аутигенных кристаллов кварца, халцедона и опала. Предполагается, что первая стадия регенерации протекала в материнских породах питающей провинции (вероятно, районы Восточных Саян, Енисейского кряжа и Прибайкалья). Т второй стадии регенерации образовался, очевидно, аутигенным путем в ходе диагенеза, а может быть, и эпигенеза осадков. Перечислены все находки аутигенного Т, описанные в литературе. В. Александров

732. **Месторождение глиногипса в Кзыл-Ординской области. Воскобойников М. Е.,** Вестн. АН КазССР, 1956, № 5, 62—67

Определен хим. состав, получены термограммы и выявлены технологич. свойства глиногипса (ГГ) из неогеновых отложений Тузбулакской брахиантиклинали. Кол-во $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в месторождении колеблется от 59,0 до 91,7%. Приведены стратиграфич. колонка, профиль и план месторождения, а также таблица трех полных хим. анализов — порошковатой и игольчатоволокнистой разностей ГГ. Следуя В. Г. Сагунову (РЖХим, 1956, 64755), автор считает, что ГГ образовался путем выкристаллизации сульфата и карбоната Ca при испарении грунтовых вод, в условиях аридного климата. На это указывает наличие в районе месторождения влаголюбивой растительности, которая при дальнейших геологич. работах может служить предварительным поисковым признаком на ГГ. Г. Воробьев

733. **Спектрографическое исследование распределения микроэлементов в гранодиорите и его продуктах выветривания. Ямасаки, Иида, Йокои** (A spectrographic determination of the distribution of trace elements in a granodiorite and in its weathering products. Yamasaki Kazuo, Iida Chuzo, Yokoi Hajime), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1955, **3**, № 1, 58—64 (англ.)

Исследован образец материнской породы из Рокку-тё (Япония) и 6 образцов продуктов выветривания, взятых на различном расстоянии (до 200 *см*) от поверхности. Микроэлементы Ba, Ce, Co, Cr, La, Ni, Pr, Sr, V и Zr анализировались спектрографич. путем (точность определения ±30% для Ba, Cr, Zr и ±50% для Co, Ni, La, V, Ce и Pr). Величины содержания основных элементов в материнской породе и наиболее выветренном образце соответственно равны (в %): SiO_2 73,31; 61,41; Al_2O_3 13,55; 18,31; Fe_2O_3 0,21; 2,22; FeO 1,44; 0,20; TiO_2 0,30; 0,23; MnO 0,31; 0,26; CaO 1,94; 0,44; MgO 0,36; 0,42; Na_2O 3,61; 1,94; K_2O 2,84; 1,74; потеря при прокаливании 1,07, 11,95; содержание микроэлементов (в $1 \cdot 10^{-4}$ %): Ba>1,000, 1,000; Ce 200, <60; Co 7, 7; Cr<10, 10, La 14, 7; Ni 40, 100; Pr 50, 7; Sr>1,000, 1,000; V<3, 100; Zr 200, 350. Р. Хмельницкий

734. **Несколько заметок о верруканских аркозах между селами Клукнава и Маргецаны (хребет Черной горы) в связи с вопросом турмалинизации. Птак** (Niekol'ko poznámok k verukánskym arkózam medzi Kluknavou a Margecanmi (hrebeň Čiernej hory) v súvislosti s otázkou turmalinizacie. Pták Jozef), Geol. práce. Zprávy, 1956, № 5, 148—152 (словац.; рез. рус., нем.)

Названные аркозы состоят из кварца, полевого шпата, мусковита и биотита с серицито-хлоритовым цементом. Присутствие в отдельных случаях заметных кол-в турмалина связывается с гидротермальными процессами Спишско-гемерского оруденения. Дальнейшее изучение турмалина в горных породах Карпат может решить вопрос об относительном возрасте этого оруденения. Г. Воробьев

735. **Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта. Сообщение I. Изучение линейного расширения расплавленного стекловидного базальта. Абрамян А. В.,** Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 2, 13—21 (рез. арм.)

По кривым термич. коэфф. линейного расширения стержни ереванского базальта из восстановленных и обыкновенных расплавов не отличаются друг от друга. Коэфф. линейного расширения стержней лежит в пределах: для вытянутых из обыкновенного расплава при 1350° 25—230·10^{-7}; при 1250° 15—200·10^{-7}; для вытянутых из восстановленного расплава при 1350° 20—200·10^{-7}; при 1250° 10—130·10^{-7}. Т-ра перехода хрупкого состояния в вязкое равна 610—625°. При т-рах ниже точки перехода происходят хим. превращения, связанные с процессами окисления и восстановления и с сорбционными явлениями. Базальтовые стекловидные стержни имеют термич. гистерезис, равный 50—100°. Р. Хмельницкий

736. **Инертные газы в геохимических исследованиях природных газов. Флоренский К. П.,** Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 92—94

Описан прибор высокой чувствительности (~10^{-6} *мл* газа), сконструированный в Институте геохимии и аналитич. химии АН СССР, для определения суммы аргона, криптона и ксенона (I) и суммы гелия и неона (II). Соотношение между I и II определяет время циркуляции воды в земной коре или время существования газового месторождения. «Эффективный возраст», показывающий время, необходимое для получения в со-

ставе воды данного соотношения I и II для пластовых вод Средней Сибири, определяется величинами: надмерзлотная грунтовая вода $0-1\cdot10^3$ лет, сульфатно-гидрокарбонатные источники 10^4-10^5 лет, хлоридно-натриевые более 10^6 лет. Разработана диагностич. классификация газов Сибирской платформы: современные газы II : I<0,4%, четвертичные и разб. газы II : I≈0,4—4%, древние газы II : I>4%. Р. Хмельницкий

737. Минералогия среднедевонского K-бентонита. Уивер (Mineralogy of the middle devonian tioga K-bentonite. Weaver Charles E.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 359—362 (англ.)

С помощью р-ции с этиленгликолем, а также хим, рентгеноскопич. и термич. анализов изучены K-бентониты девона и ордовика из 6 различных районов США. Результаты хим. анализа девонского бентонита из Западной Виргинии и ордовичских бентонитов (среднее из 6 анализов) соответственно равны (в %): SiO_2 47,0, 52,7; Al_2O_3 28,4, 22,1; Fe_2O_3 0,15, 2,24; MgO 1,92, 3,45; CaO 0,91, 1,20; Na_2O 0,4, 0,46; K_2O 5,0, 6,06; TiO_2 0,3, 0,4; H_2O^- 11,50, 3,78; H_2O^+ 4,26, 5,79. Результаты рентгеноструктурного и термич. анализов показывают, что кол-во конституционной воды может оказаться завышенным. Р. Хмельницкий

738. Предварительный отчет о петрографии кристаллических пород Черной горы между селами Маргецаны и Клукнава. Птак (Predbežná zpráva o petrografii kryštalinika Čiernej hory medzi Margecanmi a Kluknavou. Pták Jozef), Geol. práce. Zprávy, 1956, № 5, 143—147 (словац.; рез. русс., нем.)

Названные породы относятся к верруканской серии (мезозой и палеоген) и включают, с одной стороны, различные парагнейсы, а с другой — гранитизированные и мигматизированные образования. Гранитизация сопровождалась заметным привносом Na и Ca (полевые шпаты). Процессы хлоритизации и альбитизации происходили в связи с образованием сидерито-сульфидных рудных жил. Г. Воробьев

739. Генезис титаномагнетитов и связанных с ними пород в районе озера Санфорд, штат Нью-Йорк. Гилсон (Genesis of titaniferous magnetites and associated rocks of the Lake Sanford district, New York. Gillson J. L.), Mining Engng, 1956, **8**, № 3, 296—301 (англ.)

На основании изучения положения и структуры рудных зон, минералогии, парагенезиса и взаимоотношений минералов в шлифах автор приходит к выводу о метасоматич. генезисе руд названного месторождения. В результате процесса андезинизации анортозитов под действием р-ров, содержащих Na, Fe и Mg, лабрадор замещался андезином, возможно, с одновременным образованием скаполита. В некоторых разностях анортозитов привнос Fe и Mg привел к выделению железомагнезиальных силикатов, с образованием метагаббро. Под действием более поздних р-ров в анортозитах и метагаббро метасоматически образуются ильменит, магнетит, гранат, апатит и шпинель. Площадь, на которой проявлено рудообразование, значительно меньше, чем площадь андезинизации. Рудные р-ры проникали по зонам разгнейсования, дробления и по разломам. Рудные минералы не затронуты тектонич. процессами. Андезинизация основных пород, по мнению автора, сходна с альбитизацией в гранитных породах. В. Александров

740. Химизм и территориальное распределение третичных и четвертичных изверженных пород Эгейского района и прилегающих областей. Параскевопулос (Über den Chemismus und die provinzialen Verhältenisse der tertiären und quartären Ergußgesteine des ägäischen Raumes und der benachbarten Gebiete. Paraskevopoulos Georg M.), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **6**, № 1-2, 13—72 (нем.)

Проведены хим. анализы свыше 250 образцов лав, разделенных на 3 типа по провинциям: тихоокеанский, атлантический и средиземноморский. Приведены вариационные диаграммы, отражающие хим. особенности названных пород. Р. Хмельницкий

741. О некоторых минералого-геохимических особенностях пустынно-континентальных формаций. Попов В. И., Воробьев А. Л., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 231—239

Обзор. Библ. 65 назв. Р. Хмельницкий

742. Нефть и органическое вещество в нефтеносных породах. Хант, Джеймисон (Oil and organic matter in source rocks of petroleum. Hunt John M., Jamieson George W.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, **40**, № 3, 477—488 (англ.)

Исследовано 36 образцов осадочных пород различного возраста, генезиса и состава, взятых на различных глубинах в нескольких штатах США. Органич. в-во выделялось экстрагированием смесью (в отношении к размолотой породе 5 : 1), состоящей из 70% бензола, 15% ацетона и 15% метанола. Практически все глинистые сланцы и карбонатные породы содержат органич. в-во, присутствующее в трех формах: 1) растворимые углеводороды, сходные по составу с тяжелой нефтяной фракцией; 2) растворимый асфальт, сходный с нефтяным асфальтом; 3) нерастворимое органич. в-во—кероген. Старые осадочные образования содержат в 5 раз больше масла, чем новые несформировавшиеся. Типичные старые структуры, давшие много нефти, содержат еще на 1 $м^3$: 0,8 *л* нефти, 2,5 *л* асфальта и ~32,3 *л* керогена. Распределение органич. в-в в нерезервуарных породах осадочного происхождения зависит от формации и фациальных особенностей. Р. Хмельницкий

743. Геохимические методы поисков полезных ископаемых. Гинзбург И. И., Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 58—64

Геохимические методы поисков, основанные на массовом колич. определении в малых навесках элементов, присутствующих в виде следов, требуют быстрой и точной аналитич. методики. Большое значение имеет в этом отношении спектральный полуколич. анализ. Дальнейший прогресс геохим. поисков должен идти по пути использования одной пробы для определения 6—10 и более хим. элементов. Геохим., гидрохим., биохим. и геоботанич. методы поисков получают все большее распространение. Проведение комплексных исследований требует создания объединенных поисковых партий и работы лабораторий на местах. Для предварительного изучения значительных площадей необходима геохим. съемка в масштабах от 1 : 500 000 до 1 : 100 000, для картированных районов или известных рудных полей при детальных геохим. поисках — в масштабах 1 : 100 000 до 1 : 10 000. Р. Хмельницкий

744. Открытие с воздуха радиоактивных минеральных отложений. Грегори (Aerial detection of radioactive mineral deposits. Gregory A. F.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1955, **48**, № 520, 479—485 (англ.)

Изучение материалов воздушной радиометрич. съемки, проведенной в 1943—1954 гг., позволяет сделать ряд выводов. Для успешного открытия радиоактивности ненарушенных жильных тел съемка должна производиться с высоты менее 50 *м*. Осадочные урановые отложения и пегматиты могут быть открыты на значительно большей высоте (более 150 *м*). Для открытия радиоактивных аномалий в изверженных и метамор-

фич. комплексах необходима небольшая высота полета. Наиболее удобным летательным аппаратом является вертолет. Л. Кузьмина

745. **О карбонатообразовании и химическом составе рап озер Кулундинской степи. Баранов К. А.,** Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, № 5, 92—98

Приведены результаты обработки накопленных статистич. материалов по гидрохимии и карбонатообразованию в водоемах с уточнением исходного цифрового материала и более эффективным способом выражения хим. состава. С 1931 по 1944 г. отмечено общее увеличение солености озер, в процессе осолонения осуществлялась непрерывная дифференциация растворенных солей. Хим. состав осадков озер за это же время оставался однообразным по всей площади. Установлено два типа озерных конкреций: кальцито-магнезитовый и кальцитовый с практически постоянным составом конкреций внутри каждого типа. Конкрециеобразование, как и осадкообразование, не зависит от изменения гидрохим. режима водоемов (в пределах рассмотренных конц-ий) и, возможно, обусловлено соприкосновением вод различного хим. состава и т-ры. Р. Хмельницкий

746. **Миграционная способность химических элементов в коре выветривания. Перельман А. И.** В сб.: Кора выветривания, вып. 2. М., АН СССР, 1956, 92—100

Предложена расчетная ф-ла миграционной способности хим. элементов в коре выветривания: $P_X = P_Y \times m_X n_Y / m_Y n_X$, где P_X и P_Y —миграционная способность элементов X и Y, m_X и m_Y — среднее содержание элементов X и Y в воде реки, n_X и n_Y — среднее содержание соответствующего элемента в горных породах данного района, вовлеченных в процесс выветривания и дренируемых водами, питающими эту реку. Автор отмечает, что миграционная способность зависит: 1) от свойств элемента (положение в периодич. системе, радиус иона, валентность, поляризационные свойства и т. д.), 2) от минер. состава пород и типа кристаллич. решетки, в которую входит данный элемент, ее податливостью к выветриванию, 3) от влияния организмов и природных вод. См. также РЖХим, 1956, 12667. В. Штерн

747. **Методы различения смеси грунтовой и морской воды от гидротермальной воды. Скофилд** (Methods of distinguishing sea-ground-water from hydrothermal vater. Schofield J. C.), N. Z. J. Sci. and Techn., 1956, B37, № 5, 597—602 (англ.)

На основании анализа 14 образцов из США, Новой Зеландии и Исландии (по литературным данным) предлагается отличать морскую воду, прошедшую через породы, от собственно морской по изменению в соотношении Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+} и K^{+} при равном содержании Cl^{-}. Смесь грунтовой и морской воды можно отличить от гидротермальной по величине отношения Cl^{-}/Br^{-} или Cl^{-}/Mg^{2+}. Для морской воды эти величины соответственно равны 302 и 23—25, для грунтовой 129—834 и 72. Р. Хмельницкий

748. **Классификация натуральных вод Дурова и химический состав атмосферных осадков в СССР (обзор). Чилингар** (Durov's classification of natural waters and chemical composition of atmospheric precipitation in USSR: a review. Chilingar George V.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, 37, № 2, 193—196 (англ.)

См. Докл. АН СССР, 1948, 59, № 1, 87—90; РЖХим, 1956, 19039. Г. Воробьев

749. **Свартедикет. Северозападная олиготрофная зона. Гидрографическо-химическое исследование 1942—1943. Гордер, Тейсен** (Svartediket. Et vestnorsk oligotroft ferskvann. Hydrografisk-kjemiske undersøkelser 1942—1943. Gaarder Torbjørn, Theisen E.), Årbok Univ. Bergen. Naturvidensk, 1953 (1954), № 4, 1—53 (норв.; рез. англ.)

Озеро Свартедикет площадью 198 012 *м*² и с наибольшей глубиной 36,6 *м* имеет периоды летней и зимней стагнации и весенней и осенней циркуляции. Летом т-ра в эпилимнионе 16,3°, в гиполимнионе 6°, слой скачка хорошо развит между 5—9 *м*. Прозрачность 3—6 *м*. Содержание O_2 вследствие малого развития фитопланктона никогда не поднимается выше 100% насыщения, минимум O_2, наблюдаемый в августе-сентябре в придонных слоях, $\geqslant 80\%$. Поглощение O_2 летом в гиполимнионе равно 0,017 *мг/л* за сутки при т-ре $\sim 6°$. Р-ция воды кислая (pH—5,0—6,18). Окисляемость 4,6—12 *мг/л* $KMnO_4$. Нитратов 34—200 *мг/м*³ N, фосфатов 0,4—2,6 *мг/м*³ P, PN в 72% случаев >100, в 27% 40—100 и только в одном случае 36. Это показывает, что фосфаты всегда находятся в минимуме. Фенольных в-в 0,01—0,12 *мг/л*; их кол-ва изменяются параллельно окисляемости. Иногда отмечались фенольные в-ва при хлорировании по привкусу. В. Коншин

750 Д. **Фиксация и выделение аммиака почвами и некоторыми минералами. Хануэй** (Fixation and release of ammonium in soils and certain minerals. Hanway John J. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 374—375 (англ.)

См. также: Методы хим. анализа 317, 1203, 1222, 1228, 1233, 1255, 1261, 1267, 1270, 1323, 1324, 1548. Структура и состав минералов 178, 181—183. Состав почв и природных вод 1231, 1781. Новые элементы 640. Микроэлементы и минералы в живых организмах 519—523Бх, 751Бх, 774Бх, 835Бх, 953Бх, 962—964Бх. Др. вопр. 325, 343, 574, 575, 583, 585, 586, 603, 607, 608, 636, 1408, 1543, 1546, 1556—1559, 1784, 1787, 1792

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

751. **Строение сероуглерод-пиперазинового комплекса. Дандердейл, Уоткинс** (The structure of the piperazine-carbon disulphide complex. Dunderdale J., Watkins T. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 11, 174—175 (англ.)

Изучено строение комплекса состава $C_5H_{10}N_2S_2$ (I), образующегося из CS_2 (II) и пиперазина (III) и широко применяющегося в качестве противоглистного средства. При действии $C_6H_5CH_2Cl$ (IV) на щел. р-р I образуется смесь бензиловых эфиров пиперазинкарбодитионовой-1 к-ты $HN(CH_2CH_2)_2NCSSCH_2C_6H_5$ (V — к-та) и пиперазиндикарбодитионовой-1,4 к-ты $C_6H_5CH_2SC(=S)N(CH_2CH_2)_2NC(=S)SCH_2C_6H_5$ (VI — к-та). Авторы делают вывод, что при действии II на III образуется как V так и VI. Если в р-цию ввести 12 молей III на

1 моль II, то образуется в-во, которое с IV в щел. среде дает только бензиловый эфир V. Действием водн. р-ра диамида VI на водн. р-р дихлоргидрата III получена исключительно дипиперазиновая соль VI, которая с IV дает с колич. выходом бензиловый эфир VI и III. Авторы считают, что I имеет полимерную структуру, состоящую из мономеров V и VI, за счет связи между CSSH-радикалом одной молекулы и иминогруппой второй молекулы; эта связь по своему характеру аналогична водородной связи. В. Райгородская

752. К вопросу о структуре и реакциях органических дисульфидов. Виланд, Шван (Zur Struktur und Reaktionsweise organischer disulfide. Wieland Theodor, Schwahn Helga), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 421—428 (нем.)

С помощью радиоактивной серы S^{35} показано, что при восстановительном расщеплении на тиолы несимметрич. органич. дисульфидов (ДС), содержащих S^{35} в одном положении: $R\overset{*}{S}SR' \rightarrow R\overset{*}{S}H + R'SH$, изотопного обмена серы между обоими положениями в ДС не происходит. Это подтверждает линейную структуру ДС и отсутствие даже самых малых кол-в молекул с разветвленной цепью $RS(=S)R'$. Восстановительное расщепление ДС производили $NaBH_4$ в водн. р-рах (на 1 ч. ДС брали 5 ч. $NaBH_4$) при быстром нагревании до 40°, после чего избыток $NaBH_4$ разлагали CH_3COOH. Меркаптаны выделяли в виде тиоэфиров гликолевой к-ты $RSCH_2COOH$, образующихся при прибавлении в реакционную смесь иодуксусной к-ты. Разделение их проводили электрофорезом на бумаге. Смешанные ДС получали: 1) окислением смеси эквимолекулярных кол-в двух тиолов в водн. р-рах или при pH 8 просасыванием через р-р воздуха, или в слабо кислой среде иодом; при этом всегда образуются равные кол-ва обоих симметрич. ДС и несимметрич. ДС; 2) действием тиола на симметрич. ДС. Этот метод удобен для получения меченых соединений, так как, если взять меченый симметрич. ДС и избыток немеченого тиола, то всю S^{35} удается выделить в виде несимметрич. ДС. К водн. р-ру симметрич. ДС при pH 8 прибавляют 4—5-кратный весовой избыток тиола и оставляют на несколько часов при ~20°. Так были получены ДС из цистеинпептидов и тиогликолевой к-ты (I); 3) из двух симметрич. ДС растворением их в воде и прибавлением небольшого кол-ва тиола, соответствующего одному из ДС. Через несколько часов при ~ 20° образуется несимметрич. ДС. Выделение несимметрич. ДС во всех случаях производилось электрофорезом на бумаге (РЖХим, 1956, 36340). Этими методами были получены ДС из следующих соединений: глутатион (II) + I; цистеин (III) + I; β-аминоэтилмеркаптана (IV) + I; IV + III; II + III. Для синтеза меченого цистина был получен $P_2S_5^{35}$ из 4 г S* и 1,5 г красного P осторожным нагреванием в токе CO_2. Полученный $P_2S^*_5$ нагревали с лед. CH_3COOH до 160°. Цистин получали из меченой тиоуксусной и ацетаминоакриловой к-т (см. Schöberl, Wagner, Naturwissenshaften, 1947, **34**, 189). Общий выход после очистки 40%. А. Рекашева

753. Изомерия оксимочевины. VII. Реакция гидроксиламина с циановой кислотой в безводном эфире. Кофод (On the isomerism of hydroxyurea. VII. The reaction of hydroxylamine with cyanic acid in anhydrous ether. Kofod Helmer), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 256—260 (англ.)

Как было показано ранее, взаимодействие NH_2OH и HOCN (I) дает смесь двух изомеров оксимочевины с т. пл. 140° (IIа) и 72° (IIб). При проведении р-ции в водн. р-ре при 0° образуются почти равные кол-ва изомеров с некоторым преобладанием формы IIб (см. РЖХим, 1954, 37615). С целью проверки предположения, что образование двух изомеров оксимочевины обусловлено существованием двух таутомерных форм I, $HN{=}CO \rightleftarrows N{\equiv}COH$ (Iа и Iб), проведена р-ция NH_2OH и I в безводн. эфире, где в продуктах р-ции следует ожидать главным образом форму IIа, так как таутомерное равновесие I сдвинуто в сторону формы Iа. 4 *мл* безводн. эфира насыщали при 0° свежеприготовленным NH_2OH и добавляли по каплям р-р свежеприготовленной I в безводн. эфире до прекращения выпадения осадка, который был отцентрифугирован, промыт эфиром и высушен в вакууме. Хроматографией на бумаге установлено, что осадок представляет собой IIа. Более чувствительный полярографич. метод показал присутствие в осадке ~10% IIб. Таким образом, экспериментально подтверждено, что изомерия оксимочевины есть следствие таутомерии I. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68810. Г. Балуева

754. Электронные влияния заместителей. Реакционная способность фенилпропиоловых кислот. Робертс, Карбони (Electrical effects of substituent groups. Reactivites of substituted phenylpropiolic acids. Roberts John D., Carboni Rudolph A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5554—5558 (англ.)

Сделана попытка путем исследования реакционной способности замещ. фенилпропиоловых к-т $RC_6H_4C \equiv CCOOH$ (I), где R = Cl, NO_2, определить, какую роль, сравнительно с влиянием поля, играет индуктивный эффект. Найдены следующие значения констант диссоциации ($K \cdot 10^4$) I в 50 об. %-ном водн. спирте при 25° (р-ция *А*): H, 2,63; 2-Cl, 3,09; 3-Cl, 3,64; 4-Cl, 3,39; 2-NO_2, 4,08; 3-NO_2, 5,25; 4-NO_2, 5,50. Полученные результаты рассматриваются совместно с данными и по скорости р-ции I с дифенилдиазометаном в абс. спирте и в диоксане при 30° (р-ции *Б* и *В*) (Roberts J. D. с сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2923; 1951, **73**, 760) и по щел. гидролизу в 87,83% водн. спирте этиловых эфиров I (р-ция *Г*) (Kindler K., Liebigs Ann. Chem., 1926, **450**, 1). Для мета- и пара-замещ. для всех 4 р-ций найдена линейная зависимость кинетич. констант от σ Хамметта; получены следующие значения $\lg k_0$ и ρ в ур-нии $\lg k/k_0 = \sigma\rho$ (перечисляются р-ция, $\lg k_0$, ρ): *А*, —3,57, +0,41; *Б*, 1,286, + 0,31; *В*, 0,498, + 0,95; *Г*, —0,149, +1,91. Зависимость $\lg k$ от p*K* в р-циях *Б* и *В* для мета- и пара-замещ. I выражается прямой линией, на которую укладываются также точки орто-замещ., указывая тем самым, что орто-эффект не играет здесь существенной роли. По реакционной способности (р-ции *А—В*) Cl-производные располагаются в порядке *м* > *п* > *о* > H, а NO_2-производные — *п* > *м* > *о* > H, что указывает на примерно одинаковую роль эффектов поля и индуктивного. В р-ции *Г* эфиры орто-замещ. к-т реагируют быстрее, чем можно было бы ожидать по величине p*K* соответствующих к-т, что свидетельствует о преобладании эффекта поля. Г. Балуева

755. Относительная реакционная способность связи C—Cl α- и γ-хлоралкилтриметилсиланов в реакции с иодистым калием. Миронов В. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 266—269

Для выяснения относительной реакционной способности связи C — Cl в р-циях бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) изучена обменная р-ция α-хлорметилтриметилсилана (I) и γ-хлорпропилтриметилсилана (II) с KJ. Показано, что галоген в α-кремнехлоридах (α-КРХ) значительно подвижен, чем в γ-КРХ; при совместном кипячении 0,3 моля I и 0,3 моля II в р-ре ацетона выделено 0,21 моля α-йодметилтриметилсилана (III) и лишь ~ 0,03 моля γ-йодпропилтриметилсилана (IV). Противоречие полученных результатов с ранее найденными данными (Sommer L. H., Dorfman E., J. Amer. Chem. Soc, 1946, **68**, 488) о большей реакционной способности C — Cl-связи в γ-положении

к Si при взаимодействии $Cl(CH_2)_n SiCl_3$ со спирт. щелочью объясняется, по-видимому, не столь различным механизмом р-ции α- и γ-КРХ со щелочью или KJ, сколько различным механизмом взаимодействия щелочи с α- и γ-$Cl(CH_2)_n SiCl_3$. Взаимодействием α и γ-хлоралкилсиланхлоридов с RMgX синтезированы следующие α- и γ-КРХ (указаны исходные в-ва, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): I, CH_3MgCl и $ClCH_2Si(CH_3)Cl_2$ (V), 85, 97—98, —, —; II, CH_3MgCl и $Cl(CH_2)_3SiCl_2$, 84, 150,5/744, 1,4319, 0,8789; γ-хлорпропилдиэтилметилсилан, C_2H_5MgBr и $Cl(CH_2)_3Si(CH_3)Cl_2$ (VI), 65,5, 64/3, 1,4483, 0,8976; γ-хлорпропилдипропилметилсилан, *н*-C_3H-MgBr и VI, 58, 69—70/1, 1,4515, 0,8887; α-хлорметилдибутилметилсилан, *н*-C_4H_9MgBr и V, 74,7, 227,5/767, 1,4480, 0,8827; α-хлорметилдифенилметилсилан, C_6H_5MgBr и V, 60,6, 93,5/1, 1,5717, 0,9945; α-хлорметилтрипропилсилан, *н*-C_3H_7MgBr и $ClCH_2SiCl_3$, 25, 222/733, 1,4530, 0,8919. Кипячением α- и γ-КРХ с KJ в р-ре ацетона синтезированы соответствующие α- и γ-кремнейодиды (указаны продолжительность кипячения в час, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): α-йодметилдипропилметилсилан, 45, 71,5, 227—228/746, 1,4944, 1,2742; IV, 32, 43, 191—192/744, 1,4900, 1,3256; III, 32; 75, 139—139,5, 1,4915, —. V получен хлорированием 25 час $(CH_3)_2SiCl_2$ при т-ре < 126°, выход V 76,5%, т. кип. 120—121°; наряду с V образуется $Cl_2CHSi(CH_3)Cl_2$ (VII), выход 16,5%, т. кип. 148—149°. При более высокой т-ре (до 149°) выход VII возрастает до 56%, а выход V падает до 11,8%. Хлорирование I (20 час.) в условиях капельно жидкой конденсации (до 135°) приводит к $Cl_2CHSi(CH_3)_3$, т. кип. 131—132°, и $(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2$, т. кип. 153°, в отношении 1 : 1,8; общий выход 88% на вошедший в р-цию I. Л. Хейфиц

756. **Кислотные свойства диоксидиарилсульфонов.** Беркман Я. П., Полонская Л. А., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 49—60

С целью выяснения влияния заместителей на кислотность фенолов методом потенциометрич. титрования со стеклянным электродом определены константы диссоциации (*K*) фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов (I—III) и сульфонов из них (Ia—IIIa), 4-монооксн- и 4,4-диоксидифенилсульфона (IV и V) в 71,9 вес. % спирте. Получены следующие значения *K* при 24°: фенол, $1,52\cdot10^{-12}$; I, $4,39\cdot10^{-13}$; Ia, $1,32\cdot10^{-10}$ (K_2 $6,46\cdot10^{-13}$); II, $1,80\cdot10^{-12}$; IIa, $2,41\cdot10^{-10}$ (K_2 $1,49\cdot10^{-12}$); III, $2,35\cdot10^{-13}$; IIIa, $5,60\cdot10^{-9}$ (K_2 $2,89\cdot10^{-11}$); IV, $2,63\cdot10^{-10}$; V, $5,31\cdot10^{-10}$ (K_2 $1,93\cdot10^{-11}$). В воде для V K_1 $2,67\cdot10^{-8}$, K_2 $2,98\cdot10^{-9}$. p*K* *п*-фенолсульфокислоты в воде равно 8,91. K_1 для IV и K_1 V в 150—300 раз превышает *K* фенола; аналогичное повышение имеет место для Ia и IIa. Влияние группы RSO_2 как заместителя в фенольном ядре приближается к влиянию нитрогруппы. Отношение K_1/K_2 для V значительно меньше, чем для Ia—IIIa, что указывает на усиление взаимодействия между гидроксилами в обоих ядрах под влиянием метильных групп. Г. Балуева

757. **Реакции этилениминов. VIII. Константы диссоциации.** О'Рорк, Клапп, Эдуардс (Reactions of ethylenimines. VIII. Dissociation constants. O'Rourke Charles E., Clapp Leallyn B., Edwards John O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2159—2160 (англ.)

Потенциометрическим методом получены следующие значения *pKв* (при 25° в водн. р-ре при ионной силе 0,1): этиленимин (I), 5,99; 2,2-диметил-I, 5,36; 2-этил-I, 5,69. Значительное повышение основности азота, вызванное введением С-алкилзаместителей, является еще одним подтверждением «ненасыщ. характера» трехчленных колец. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 74776. Г. Балуева

758. **Строение и свойства циклических соединений. III. Константы диссоциации простых α, β-непредельных циклических кислот.** Уилер, Лернер (Structure and properties of cyclic compounds. III. Dissociation constants of simple α,β-unsaturated cyclic acids. Wheeler Owen H., Lerner Isaac), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 63—64 (англ.)

Определены константы диссоциации непредельных циклич. к-т $\overline{CH_2(CH_2)_{n-1}CH = C}COOH$ (I, $n = 2$—5) и $\overline{CH_2(CH_2)_n C} = CHCOOH$ (II, $n = 3$—5). Для I наблюдаются те же закономерности, что и для предельных циклич. к-т (Roberts и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5030): т. е. чем меньше *n*, тем сильнее к-та. Особенно резко это сказывается у I ($n = 2$), где напряжение 4-членного кольца с двойной связью приводит к значительному увеличению константы диссоциации вследствие *I*-эффекта. В I ($n = 4$, 5) напряжение в кольце отсутствует, поскольку эти кольца имеют форму «полукресла». Константы диссоциации II меньше зависят от величины *n*; отличия здесь объясняются различной степенью копланарности двойной связи и карбоксильной группы. Приведены константы диссоциации I и II и их ациклич. аналогов: I ($n = 2$), 7,2; I ($n=3$) 0,78; I ($n = 4$), 0,38; I ($n = 5$), 0,23; тиглиновая к-та, 0,58; II ($n = 3$), 0,21; II ($n = 4$), 0,33; II ($n = 5$), 0,19; β,β-диметилакриловая к-та, 0,39. Константы диссоциации были определены потенциометрич. титрованием водно-спирт. (1 : 1) р-ров к-т при 25 ± 0,2°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49001. В. Райгородская

759. **Подвижность серы в метиловом эфире диэтилдитиокарбаминовой кислоты и никелевой соли этилксантогеновой кислоты.** Кухтенко И. И., Бурксер Л. Е., Миклухин Г. П., Докл. АН СССР, 1956, 106, № 6, 1023—1026

Исследован изотопный обмен между элементарной серой, меченой S^{35}, и метиловым эфиром диэтилдитиокарбаминовой к-ты (I) и этилксантогенатом никеля (II), в толуольном и бензольном р-рах соответственно. При эквимолекулярных соотношениях S^{35} и I и конц-ии реагентов ~0,25*M* при 156° полупериод обмена $\tau_{1/2} = 4,5$ часа; при 170° $\tau_{1/2} = 0,75$ часа. Константы скорости обмена при 156° $K = 0,156$ час$^{-1}$, при 170° 0,915 час$^{-1}$, $E \approx 40$ *ккал/моль*. В обмен вступает один атом серы I, предположительно сера C = S-группы. Опыты проводились в запаянных ампулах в термостате. В системе S^{35} — II (80 *мг* S + 200 *мг* II в 20 *мл* бензольного р-ра) при 139° $\tau_{1/2} = 10$ час., при 150° 2 часа; при 139° $K = 0,07$ час$^{-1}$; при 150° 0,35 час$^{-1}$. В обмен вступают все 4 атома серы молекулы II. Полученные данные показывают, что I и II обмениваются значительно медленнее, чем Na- и K-соли соответствующих к-т (РЖХим, 1956, 403). Авторы объясняют это, исходя из ранее предложенного механизма обмена серы тионовых групп, уменьшением отрицательного заряда на атомах серы связей C = S при переходе от поляризованных солей. щел. металлов к более ковалентным солям тяжелых металлов или эфирам исследованных к-т, за счет ослабления σ — π сопряжения в дитиокарбоксильных группах последних, по сравнению с дитиокарбоксильными группами солей щел. металлов указанных тиокислот. А. Рекашева

760. **Химия свободных радикалов.** Лю Ю-чэн (自由基化學. 劉有成), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 6, 16—24 (кит.)

Обзор. Библ. 21 назв. М. В.

761. **Ароматическое замещение свободными радикалами.** Нелсон (Aromatic substitution by free

radicals. N e l s o n P e t e r F.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 607—610 (англ.)

Обзор по теории гомолитич. замещения в ароматич. ряду. Библ. 30 назв. М. В.

762. Соли свободных радикалов триариламиния. У о л т е р (Triarylaminium salt free radicals. W a l t e r R o b e r t J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5999—6002 (англ.)

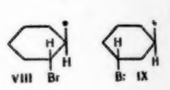
Получены пара-замещ. триариламины общей ф-лы $(n\text{-}XC_6H_4)_3N$ (**I**) и окислены до радикалов триариламиния (**II**), выделенных в виде перхлоратов. **I** получены 2 методами: а) $2n\text{-}XC_6H_4J + n\text{-}NH_2C_6H_4X \xrightarrow[K_2CO_3]{Cu}$ **I** ($X = CH_3$, C_6H_5, Cl, NO_2) и б) $n\text{-}XC_6H_4J + CH_3CONHC_6H_4X \xrightarrow[K_2CO_3]{Cu} (n\text{-}XC_6H_4)_2NCOCH_3 \xrightarrow[H_2O,\ C_2H_5OH]{HCl} (n\text{-}XC_6H_4)_2NH \xrightarrow[Cu,\ K_2CO_3]{n\text{-}XC_6H_4J}$ **I** ($X = OCH_3$, F, $COOCH_3$). Метод (а) проще, но выделение **I** из смесей труднее **II**. Окисление проходит легче в случае электронодонорных заместителей (константа Хамметта $\sigma < 0{,}5$). Окисление **I** до **II** (в отсутствие O_2) проводилось $AgClO_4$ (для **I**, $X = OCH_3$) или смесью $AgClO_4$ с Br_2 в эфир. р-ре; **I** ($X = COOCH_3$ и NO_2) этим способом не окисляются. **II** устойчивы на воздухе, растворимы в $CHCl_3$, $CHBr_3$, дихлор- и тетрахлорэтанах, ацетоне, спирте, имеют темносинюю окраску (**I**, $X = C_6H_5$, зеленый). Разложение до смолообразных продуктов проходит быстрее в присутствии O_2 и при нагревании и сопровождается изменением окраски до зеленой, коричневой или бесцветной. Р-ры восстанавливаются гидрохиноном и Fe^{3+}; CH_2N_2 обесцвечивают их с выделением N_2. Получены в отсутствие влаги воздуха следующие **I** и **II** (указаны X, выход в %, т. пл. **I** в °C, выход **II** в %, т. пл. перхлората **II** в °C): OCH_3, 28, 94—96 (из бзл.-гексана), 85—95, 108—112; CH_3, 11, 110—117 (из CH_3COOH), 90, 129—130; C_6H_5, 7, 265—266, 75, 240—242; F, 37, 122—124 (сублим.), 85, 151—153 (разл. уже при ~20° в течение нескольких дней); Cl, 20, 148—149 (сублим.), 50—87, 155—157; $COOCH_3$, 70, 138—140, —, 180—182. В. Латяева

763. Арилирование ненасыщенных систем свободными радикалами. V. Фенилирование *о*-ксилола, фенилтриметилсилана и бензотрифторида. Интерпретация явления ориентации при арилировании замещенных бензолов. Р о н д е с т в е д т, Б л а н ч а р д (Arylation of unsaturated systems by free radicals. V. Phenylation of *o*-xylene, phenyltrimethylsilane, and Benzotrifluoride. Interpretation of orientation phenomena in arylation of substituted benzenes. R o n d e s t v e d t C h r i s t i a n S., J r, B l a n c h a r d H a r r y S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 229—237 (англ.)

Предлагается колич. теория ориентации, наблюдаемой при свободнорадикальном фенилировании замещ. бензолов. Преобладающее орто-пара-замещение объясняют стабилизацией резонансом *о*- и *n*-σ-комплексов. Обычное при этом преобладание орто-замещения объясняется вторичным фактором, состоящем в стремлении фенильного радикала к месту наибольшей электронной плотности, которое находится в случае электрофильных заместителей непосредственно на них и в орто-положении, вследствие индуктивного эффекта. Уменьшение процента орто-замещ. в ряду $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$, *n-изо*-C_3H-$C_6H_4CH_3$, *трет*-$C_4H_9C_6H_5$ объясняется ростом стерич. препятствий; ослабление орто-пара-ориентации объясняется уменьшением роли резонанса. Анализируются литературные и полученные в работе данные по свободнорадикальному фенилированию. ИК-спектроскопически определено, что фенилирование с помощью $C_6H_5C(O)$ O $OC(O)C_6H_5$ при 80—100° дает следующее соотношение изомерных бифенилов: 63% 2,3- и 37% 3,4- из *о*-ксилола; 31% *о*-, 45% *м*-, 24% *n*- из фенилтриметилсилана (**I**); 20% *о*-, 40% *n*-, 40% *м*- из бензотрифторида (**II**). Общая скорость фенилирования относительно скорости р-ции с бензолом равна 0,99 для **II**, 1,06 для **I** и 1,2 для $C_6H_5OCH_3$. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 74905. В. Антоновский

764. Реакции атомов и свободных радикалов в растворе. XXXVIII. Реакции *транс*-1,2- и 1,3-дибромциклогексанов с реактивом Гриньяра в присутствии бромида кобальта. Х а р а ш, С а л л о, Н ь ю д е н б е р г (Reactions of atoms and free radicals in solution. XXXVIII. The reactions of *trans*-1,2- and 1,3-dibromocyclohexanes with Grignard reagents in the presence of cobaltous bromide. K h a r a s c h M. S., S a l l o J e r o m e S., N u d e n b e r g W a l t e r), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 129—135 (англ.)

В противоположность легко получаемому *транс*-1,2-дибромциклогексану (**I**) *транс*-1,3-дибромциклогексан (**II**) синтезировать труднее. Присоединение HBr к 3-бромциклогексану (**III**) с добавкой 3 мол. % аскаридола или смеси *трет*-бутилизоцианида с дифениламином приводит, однако, исключительно к **II**; степень чистоты и идентичность **II**, полученных обоими путями, подтверждена ИК-спектрами (приводятся кривые). При взаимодействии **I** с *изо*-C_3H_7MgBr в присутствии 5 мол. % $CoBr_2$ выделяется смесь эквивалентных кол-в пропана (**IV**) и пропилена (**V**) и образуется циклогексен (**VI**).



Продуктами аналогичной р-ции **II** являются смесь **IV**—**V** (1 : 1), циклогексан, **VI** и 3,1,0-бициклогексан (**VII**). Предложен свободнорадикальный механизм р-ции $RMgBr + CoBr_2 \rightarrow RCoBr \rightarrow R\cdot + (CoBr)\cdot$; $2R\cdot \rightarrow$ **IV** + **V** (R здесь и далее *изо*-C_3H_7). Радикал $(CoBr)\cdot$ отрывает бром от **I** или **II**, переходя в $CoBr_2$, а образующийся при этом *транс*-1,2- (**VIII**) или 1,3-бромциклогексильные радикалы (**IX**) реагируют далее, напр.: **VIII** + $R\cdot \rightarrow$ **VI** + RBr; **VIII** + $(CoBr)\cdot \rightarrow$ **VI** + $CoBr_2$; **VIII** + $RMgBr \rightarrow$ **VI** + $R\cdot + MgBr_2$; 2 **VIII** → **VI** + $C_6H_{10}Br_2$. Поскольку все четыре направления р-ции возможны и приводят к **VI**, основное из них выбрать трудно. Механизм образования продуктов р-ции **II** с *изо*-C_3H_7MgBr не ясен. Предположено, что **VII** получается в результате взаимодействия **IX** с молекулой — акцептором, аналогично схеме для **VIII**. Сообщение XXXVII см. РЖХим, 1956, 64795. Ю. Сорокин

765. Влияние полярных заместителей и полярных растворителей на радикальные реакции распада. Л е ф л е р, Б о н д (The influence of polar substituents and polar solvents on radical decomposition reactions. L e f f l e r J o h n E., B o n d W. B r a d f o r d), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 335—341 (англ.)

Проверено предположение, что р-ции гомолитич. разложения, переходное состояние которых имеет распределение зарядов, сходное с исходным, не чувствительны к полярным заместителям и р-рителям, тогда как при перераспределении зарядов в процессе разложения влияние полярности заместителей и р-рителей растет. Для этого исследовано разложение ряда дибензоилдиимидов $RC(O)N{=}NC(O)R'$ ($R = R' = C_6H_5$ (**I**); $R = n\text{-}O_2NC_6H_4$, $R' = n\text{-}CH_3OC_6H_4$ (**II**); $R = R' = CH_3OC_6H_4$ (**III**)) в р-рах CCl_4, C_2H_5OH, CH_3OH, пиридине, C_6H_5CHO, C_6H_5CN и в смесях некоторых из них. Результаты сопоставлены с литературными данными по распаду перекиси бензоила. Инициирование полимеризации и состав продуктов указывают на образование радикалов во всех опытах. В р-рителях CCl_4, C_6H_6 и C_6H_5CN разложение шло относительно медленно. Нуклеофильные р-рители: спирты, амины и их смеси с C_6H_6, CCl_4 и C_6H_5CN значительно уско-

ряли распад. В смеси CCl_4-C_2H_5OH разложение шло быстро и автокаталитически, так как C_6H_5COCl, образовавшийся при атаке радикалом CCl_4, реагируя с C_2H_5OH, давал HCl, сильно катализирующий распад. Ускоряющее действие нуклеофильных р-рителей объясняется образованием сольватированных радикалов. Изученная спектрофотометрически кинетика распада I—III интерпретируется с учетом конкуренции прямого распада, индуцированного распада и р-ции присоединения радикала к азосвязи. Добавки акрилонитрила, малонового эфира, гидрохинона и воздуха не ингибируют, а введение ацетанилида ускоряет распад I в р-ре C_6H_6. Скорость распада растет в ряду III < < I < II. Авторы считают, что влияние полярных заместителей, р-рителей и катализаторов распада I—III и IV сходно с соответствующим их влиянием на нерадикальные р-ции. Это влияние приводит в большей степени к ускорению радикальных р-ций, чем к переходу к более быстрому гетеролитич. механизму. Не выяснено, происходит при этом ускорение первичного распада или простое увеличение зарождения радикалов из р-рителя для цепного распада. В. Антоновский

766. **Окисление пространственно экранированных фенолов. IV. Стабильные феноксирадикалы.** **Кук, Кун, Фиану** (Oxidation of hindered phenols. IV. Stable phenoxy radicals. Cook Clinton D., Kuhn David A., Fianu Peter), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 2002—2005 (англ.)

При окислении щел. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ 2,6-ди-*трет*-алкил-4-алкокси- (I) и 4-*трет*-алкилфенолов (II) образуются устойчивые феноксирадикалы (III). III из I окрашены в красный, а III из II — в синий цвет. Между III и I или II в р-ре существует подвижное равновесие. III легко реагируют с O_2, образуя соответствующие перекиси 4,4-*бис*-циклогексадиенонов (IV). Показано, что при диспропорционировании III из 2,4,6-(*трет*-C_4H_9)$_3C_6H_2OH$(V)(см. РЖХим, 1956, 46781) образуются V, $(CH_3)_2C=CH_2$ и (VI). К охлажд. до 5° 1 молю фенола + 5 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют за 10 час. 3,42 моля $(CH_3)_2C=CHCH_3$, после обычной обработки получают 2,4,6-(*трет*-C_5H_{11})$_3C_6H_2OH$, выход 16%. К р-ру 6 *г* KOH и 1 *г* $Na_2S_2O_4$ в 50 *мл* воды при кипении в токе N_2 прибавляют 20 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$ и 5 *г* 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-1,4-$(HO)_2C_6H_2$ в 35 *мл* ацетона, через 3 часа выделяют 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-$C_2H_5OC_6H_2OH$, выход 70%. Получены следующие III и IV (указаны заместители в исходном феноле, т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C фенола, т. пл. в °C IV из сп.): 2,4,6-(*трет*-C_4H_9)$_3$, —, 130—131, —; 2,4,6-(*трет*-C_5H_{11})$_3$, 94—96/0,08, 0,8, —; 2,6-(*трет*-C_5H_{11})$_2$-4-*трет*-C_5H_{11}O, 118—119/0,02, —, 82—84 (разл.); 2,6-(*трет*-C_5H_{11})$_2$-4-CH_3O, —, —, —; 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-CH_3O, —, 103,5—104,5, 114—115; 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-C_2H_5O, —, 83—84, 125—126°; 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-*трет*-C_4H_9O, —, 99—100, 109—109,5 (разл.); 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-$(CH_3)_2C(OCH_3)$, —, —, —; 2,6-(*трет*-C_4H_9)$_2$-4-$(CH_3)_2C(OC_2H_5)$, —, —, —. Приведены $\lambda_{макс}$ видимых и ИК-спектров III. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 19124. А. Гуревич

767. **Торможение аутоокисления бензальдегида. Часть VII. Дальнейшие исследования действия полициклических ароматических углеводородов.** **Тернер, Уотерс** (The retardation of benzaldehyde autoxidation. Part VII. Further studies of the actions of polycyclic aromatic hydrocarbons. Turner A. H., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 879—888 (англ.)

В предыдущей работе (см. часть VI, РЖХим, 1956, 3862) было высказано предположение о связи между так называемым «числом свободных валентностей» *F* реакционного центра полициклич. ароматич. углеводородов и их тормозящим влиянием на р-цию самоокисления бензальдегида (I). В настоящем сообщении приведены и подробно рассмотрены результаты исследования кинетики этой р-ции при 60° в присутствии большого кол-ва соединений: замещ. антраценов (II) и 1,2-бензантраценов (III), производных акридина и др. Полученные данные показали, что без знания точного механизма р-ции и характера продуктов нельзя найти простое численное соотношение между $F_{макс}$ и замедляющим действием. Не существует также параллелизма между канцерогенными свойствами исследованных углеводородов и их влиянием на р-цию самоокисления I. Перилен, у которого отсутствует углеродный центр с высокой $F_{макс}$, является весьма эффективным замедлителем, в то время, как 9,10-диметил-II, 9-метил-III и 9,10-диметил-III почти совершенно не тормозят р-цию. Нет прямой связи между строением углеводорода и временем его защитного действия. II полностью исчезает к концу защитного периода; в продуктах его окисления найден антрахинон, диантранил-9 и диантронилен-9. Замедление самоокисления I в присутствии II, по-видимому, вызвано последовательным присоединением двух радикалов $C_6H_5C(O)OO\cdot$ в *мезо*-положение к II или же димеризацией аддукта, образованного первичным простым радикалом. Г. Балуева

768. **Об индуцированном разложении пербензойной кислоты.** **Кирмзе, Хорнер** (Beitrag zum induzierten Zerfall der Perbenzoesäure. Kirmse Wolfgang, Horner Leopold), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 836—842 (нем.)

Показано, что пербензоатные анионы могут окисляться до радикала: $C_6H_5COOO^-$ — (I) + $Cl_2 \to C_6H_5$-$COOO\cdot$ (II) + Cl^- + $Cl\cdot$ или I + C_6H_5COOOH (III) → → II + $C_6H_5COO^-$ + $\cdot OH$; II вызывает цепное разложение Na-соли III с образованием бензоата и O_2: I + II → → $C_6H_5COO\cdot$ + $C_6H_5COO^-$ + O_2; $C_6H_5COO\cdot$ + I → $C_6H_5COO^-$ + II. В интервале pH 6—9 происходит образование перекиси бензоила (IV): $C_6H_5COO^-\cdot$ + + III → IV + $\cdot OH$. В щел. среде наблюдается ускоренное разложение III, но IV не образуется. В кислой среде III разлагается частично. При действии 34,8 ммоля бензолсульфохлорида на 34,8 ммоля Na-соли III в смеси вода-диоксан (1 : 1) при 0° вместо предполагаемой перекиси бензолсульфонилбензоила получено: 8,40 ммоля IV, 14,62 ммоля C_6H_5COOH, 2,86 ммоля CO_2, 1,94 ммоля фенола, 22,05 ммоля сульфокислоты и 31,83 ммоля Cl^-, 75% O_2. При окислении 7,38 ммоля Na-соли III в водно-метанольном р-ре при 20° за 24 часа 7,31 ммолями Br_2 (1 : 1) получено 5,66% IV; 3,66 ммолями Br_2 (2 : 1) — 5,06% IV; 1,83 ммолями Br_2 (4 : 1) — 2,96% IV; 0,71 ммолями Br_2 (10 : 1) — 2,68% IV. При окислении Cl_2 наблюдается максим. выход IV (7,95—16,2%) при соотношении Na-соли III и Cl_2 20 : 1 при 25°. При отношении компонентов 10 : 1 наблюдалась полимеризация акрилонитрила. Водно-метанольный р-р в присутствии Na_2HPO_4 ($NaHCO_3$) обесцвечивал дифенилпикрилгидразил. Приведена кинетич. кривая (при 25°) зависимости скорости распада от pH среды для 0,01 *M* р-ра III. В. Латяева

769. **Окислительное действие некоторых ацильных перекисей.** **Разуваев Г. А., Ступень А. В., Минскер К. С.,** Ж. Общ. химии, 1956, **26**, № 2, 473—474

Исследовано окислительное действие перекиси бензоила (I), перекиси ацетилбензоила (II), ацетилированного и бензоилированного производных типа (III) и (IV) на р-цип выделения J_2 из KJ. Установлено большое различие в скоростях окисления I и II (3—5 мин.) и III и IV (20—100 час.). Дано математич. выражение скорости

окисления для **III** и **IV**: $V = x/(a - bx)$, где V — кол-во *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, x — время титрования от начала р-ции в мин., a и b — коэфф., различные для **III** и **IV** (для **III** при 22° найдено $a = 49,2$; $b = 0,0857$). Скорость инициирующего действия совершенно не связана со скоростью окислительного действия, что объясняется различным механизмом обоих процессов. Титрование проводилось в р-ре дихлорэтана, подкисленного лед. CH_3COOH. В. Латяева

III R = CH_3; IV R = C_6H_5

770. Хлористая медь как катализатор 2,4-дихлорфенилирования бензола в водном ацетоне. Механизм реакции Меервейна. Диккерман, Вейсс, Ингберман (Cuprous chloride catalyzed 2,4-dichlorophenylation of benzene in aqueous acetone. The mechanism of the Meerwein reaction. Dickerman S. Carlton, Weiss Karl, Ingberman Arthur K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 380—381 (англ.)

Показана возможность распространения р-ции Меервейна на соединения ароматич. ряда на примере р-ции хлорида 2,4-дихлорфенилдиазония (**I**) с C_6H_6 в ацетоново-водн. (АВ) среде в присутствии $CuCl_2$. Продуктами р-ции являются: 2,4-дихлорбифенил (**II**), 1,3-дихлорбензол (**III**) и 1,2,4-трихлорбензол (**IV**). В отсутствие C_6H_6 **I** в АВ дает **III**, **IV** и хлорацетон (**V**). В отсутствие $CuCl_2$ **I** в АВ образует 1,5-ди-(2,4-дихлорфенил)-3-ацетилформазон, а отщепление N_2 составляет менее 10% теоретич. кол-ва. Эти данные доказывают роль $CuCl_2$ как катализатора в р-ции Меервейна, что также подтверждается соответствием скорости отщепления N_2 от **I** и образования CuCl из $CuCl_2$. Авторы считают, что р-ция Меервейна имеет общие фазы с р-цией Зандмейера и протекает по радикальному механизму. Предложена схема р-ции Меервейна (ур-ния 1—8) и сопоставлена со схемой р-ции Зандмейра в среде АВ (ур-ния 1—6). $CH_3COCH_3 + 2CuCl_2 \rightarrow CH_2ClCOCH_3 + 2CuCl + HCl$ (1), $ArN_2^+ + CuCl_2^- \rightarrow ArN{=}N\cdot + CuCl_2$ (2), $ArN{=}N\cdot \rightarrow Ar\cdot + N_2$ (3), $Ar\cdot + CuCl_2 \rightarrow ArCl + CuCl$ (4), $Ar\cdot + CH_3COCH_3 \rightarrow ArH + \cdot CH_2COCH_3$ (5), $\cdot CH_2COCH_3 + CuCl_2 \rightarrow ClCH_2COCH_3 + CuCl$ (6), $Ar\cdot + {>}C{=}C{<} \rightarrow Ar{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}\cdot$ (7), $Ar{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}\cdot + CuCl_2 \rightarrow Ar{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}Cl + CuCl$ (8). 6 *г* **I** в гомог. смеси 420 *мл* ацетона, 180 *мл* H_2O, 45 *мл* C_6H_6 и 4,32 *г* $CuCl_2$ дали 29% **II**, 18% **III** и 5% **IV**. 24,5 *г* **I** в 1724 *мл* ацетона, 745 *мл* H_2O и 17,88 *г* $CuCl_2$ дали 48% **III**, 26% **IV** и 49% **V**. М. Беспрозванный

771. Реакция серебряной соли β-фенилизовалериановой кислоты с бромом. Уилт (The reaction of silver β-phenylisovalerate with bromine. Wilt James W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6397—6398 (англ.)

В результате действия брома на Ag-соль β-фенилизовалериановой к-ты (**I**) в качестве единственного галоидопроизводного получен 1-бром-2-метил-2-фенилпропан (**II**), что свидетельствует о том, что механизм этой р-ции не связан с промежуточным образованием свободных радикалов, легко подвергающихся изомеризации. К 51,3 *г* **I** в 400 *мл* CCl_4 при 0° прибавлено 28,8 *г* Br_2 в 30 *мл* CCl_4. Смесь перемешивали 1,5 часа при ~20° и 15 мин. при 65°. Получены **II**, выход 16%, т. кип. 68—70°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5442, d_4^{20} 1,260, и β-фенилизовалериановая к-та (**III**), выход 42%, т. пл. 52—54°. При проведении р-ции при кипении смеси выход **II** 34%, **III** 30,5%. В. Райгородская

772. Участие арильной группы Ar_1-5 и Ar_2-6 в ионных и свободно-радикальных процессах. Уинстейн, Хек, Лаппорт, Бэрд (Ar_1-5 and Ar_2-6 aryl participation in ionic and free radical processes. Winstein S., Heck R., Lapporte S. Baird R.), Experientia, 1956, **12**, № 4, 138—141 (англ.; рез. нем.)

Изучены сольволиз (формолиз) и термич. разложение замещ. δ-арилбутилбромбензолсульфонатов типа $ArCR_2CH_2CH_2CH_2OSO_2C_6H_4Br$ (**Ia—е**), где **а** R = H, Ar = *п*-$CH_3OC_6H_4$, **б** R = H, Ar = 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, **в** R = H, Ar = 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$; **г** R = H, Ar = *п*-HOC_6H_4; **д** R = CH_3, Ar = *п*-$CH_3OC_6H_4$; **е** R = H, Ar = C_6H_5, идущие по ионному механизму. Замещ. арильная группа участвует в образовании промежуточных ионов типа (**II**) и (**III**) своими первым и вторым атомами углерода, что обозначается как Ar_1-5 и Ar_2-6 соответственно (индексы 1 и 2 обозначают номер атома C арильной группы, участвующего в образовании иона **II** или **III**, цифры 5 и 6 указывают на членность нового цикла в ионах **II** и **III**). Участие типа Ar_1-5 и Ar_2-6 в р-циях **Ia—Iд** доказано образованием замещ. тетралинов (**IV** и **V**) и тем, что константы скорости сольволиза **Ia—Iд** заметно превосходят константу скорости сольволиза **Iе**, приводящего к образованию нормального продукта сольволиза— муравьиному эфиру $C_6H_5(CH_2)_4OCHO$ (**VI**). Образование 5,7-диметокситетралина [**V**, R = H, X = 5, 7 - $(CH_3O)_2$] из **Iб** протекает с участием Ar_1-5; при этом получается ион типа **II** [R = H, X = 2, 4-$(CH_3O)_2$], который перегруппировывается в ион типа **III** [R = H, X = 5,7-$(CH_3O)_2$]. Потеря протона приводит к **V** [R = H, X = 5,7-$(CH_3O)_2$], выход 93%. То же в-во получается из **Iв**. В этом случае р-ция протекает с участием Ar_2-6, образующийся ион типа **III** [R = H X = 5,7-$(CH_3O)_2$] теряет протон и превращается в **V** [R = H, X = 5,7-$(CH_3O)_2$], выход 84%. Аналогично этому **Iг** с хорошим выходом превращается в **V** [R = H, X = 6-OH). Если образование замещ. тетралина происходит с участием Ar_1-5 при R = H, то можно было бы ожидать, что конечный продукт будет состоять из смеси изомерных тетралинов типа **IV** и **V** в зависимости от того, происходит ли в ионе типа **II** разрыв связи при C_δ или при C_α. Опыт показал, что при сольволизе **Iд** получается продукт перегруппировки **IV** (R = CH_3, X = 7-CH_3O), выход 59%, и не получается тетралин типа **V**, что указывает на большую легкость разрыва связи при C_δ по сравнению со связью при C_α в ионе типа **II**. Также изучено замыкание цикла с образованием тетралинов и участие Ar_1-5 и Ar_2-6 в некоторых р-циях, протекающих по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы типа $C_6H_5CR_2CH_2CH_2CH_2\cdot$ (**VII**), образующиеся при декарбонилировании $C_6H_5(CH_2)_4CHO$ и $C_6H_5C(CH_3)_2(CH_2)_3CHO$ (**VIII**) превращаются в **V** (X = H, R = H или CH_3). Эта р-ция протекает главным образом с участием Ar_2-6 и промежуточным образованием свободного радикала типа (**IX**). Однако, при декарбонилировании **VIII** кроме **V** и $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$, получается углеводород C_6H_5-

$(CH_2)_3CH(CH_3)_2$ (**X**), что говорит об участии Ar_1-5. При этом сначала получается спирорадикал (**XI**), который частично превращается (с разрывом связи у C_8) в радикал $C_6H_5(CH_2)_3C(CH_3)_2\cdot$, дающий затем **X**. Сравнивая поведение спирокарбониевого иона **II** (из **Iд**) и спирорадикала **XI** (из **VIII**), следует отметить, что **II** (из **Iд**) полностью превращается в **IV** (R = CH_3, X = 7-OCH_3) и не дает продуктов р-ции, образование которых можно было приписать иону с разомкнутой цепочкой типа Ar $(CH_2)_3C^+(CH_3)_2$, в то время как из **XI** образуется **X**, следовательно размыкание цикла в случае спирорадикала облегчено. Продукты р-ции анализировались с помощью ИК-спектров. Р. Кудрявцев

773. Механизмы реакций ртутьорганических соединений. I. Стереохимия электрофильного замещения *цис*-2-метоксициклогексилнеофилртути при взаимодействии с сулемой, содержащей радиоактивную ртуть. Уинстейн, Трейлор, Гарнер (Mechanisms of reaction of organomercurials. I. Stereochemistry of electrophilic displacement on *cis*-2-methoxycyclohexylneophylmercury by radio-mercuric chloride. Winstein S., Traylor T. G., Garner C. S.). J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3741—3747 (англ.)

Идущее по электрофильному механизму взаимодействие *цис*-2-метоксициклогексилнеофилртути (**I**) с $HgCl_2$ приводит к образованию *цис*-2-метоксициклогексилмеркурхлорида (**II**) и неофилмеркурхлорида (**III**) (неофил— радикал $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2$ —). Таким образом взаимодействие **I** с $HgCl_2$ происходит с сохранением конфигурации *цис*-2-метоксициклогексильного остатка. При проведении р-ции **I** с $Hg^{203}Cl_2$ изучение распределения Hg^{203} в продуктах р-ции **II** и **III** позволило оценить относительное участие направлений (а) и (б) в процессе

R—HgR' / ClHg—Cl ← R---HgR' / ClHg---Cl **V** → R—ClHg + HgR'—Cl; R(HgR'---ClHgCl)(HgCl₂) **VI**; R--HgR--Cl / ClHg--Cl--HgCl **VII**

изучаемой р-ции: $R-Hg-R' + Hg^{203}Cl_2 \rightarrow RHg^{203}Cl + R'HgCl$ (а), $R-Hg-R' + Hg^{203}Cl_2 \rightarrow RHgCl + R'Hg^{203}Cl$ (б), где $R = (CH_2)_2C(C_6H_5)CH_2$, R' = *цис*-2-метоксициклогексил. Оказалось, что р-ция на 52% идет по направлению (а) и на 48% по направлению (б). Во время р-ции наблюдалось образование не более 1% *транс*-2-метоксициклогексилмеркурхлорида (**IV**). Контрольные опыты по изучению обменоспособности показали, что за время в шесть раз большее, чем время проведения р-ции, обмен **II**, **III** и **IV** с $Hg^{203}Cl_2$ практически не имеет места, следовательно вступление Hg^{203} в продукты р-ции не может быть обусловлено вторичным обменом **II**, **III** и **IV** с $Hg^{203}Cl_2$ и происходит во время р-ции **I** с $Hg^{203}Cl_2$ при разрыве связей R — Hg и R' — Hg. Этот результат говорит также о том, что **IV** не может быть промежуточным продуктом, превращающимся в **II** при взаимодействии с $Hg^{203}Cl_2$. Авторы считают, что р-ция **I** с $HgCl_2$ протекает по механизму S_Ei, с промежуточным образованием циклич. соединения типа (**V**). Возможным, но менее вероятным, авторы считают механизм S_E2 с промежуточным образованием соединений типа (**VI**) или (**VII**). Р. Кудрявцев

774. Механизмы реакций ртутьорганических соединений. II. Электрофильное замещение у насыщенного углеродного атома. Ацетолиз диалкилртутных соединений. Уинстейн, Трейлор (Mechanisms of reaction of organomercurials. II. Electrophilic substitution on saturated carbon. Acetolysis of dialkylmercury compounds. Winstein S., Traylor T. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3747—3752 (англ.)

Изучена кинетика ацетолиза соединений типа R_2Hg [**Iа** R = C_6H_5, **Iб** R = $C_2H_5(CH_3)CH$, **Iв** R = *н*-C_4H_9, **Iг** R = $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2$], идущего по электрофильному механизму по схеме $R_2Hg + CH_3COOH \rightarrow RH + RHgOCOCH_3$ (**II**). Ацетолиз **Iа**—**Iг** — есть р-ция первого порядка. Добавка CH_3COONa не влияет на скорость ацетолиза **Iг**, однако введение $HClO_4$ вызывает быструю бимолекулярную р-цию. В отсутствие $HClO_4$ скорости ацетолиза **Iа**— **Iг** при 25° равны соответственно 14000, 640, 65, 1 (относительных единиц). Авторы приходят к выводу о наибольшей вероятности S_Ei механизма (а). Бимолекулярный кислый ацетолиз (в присутствии $HClO_4$) идет по механизму S_E2, однако не

а) RHg(R)(H–O)(O=C—CH₃) → RHg—O—C(=O)—CH₃ + R—H ; R----X / E **III**

исключена также возможность протекания р-ции с участием $CH_3C\overset{+}{O}OH_2$ по механизму S_Ei или с участием $CH_3C\overset{+}{O}OH_2$ и CH_3COOH одновременно по механизму S_Ei либо S_E2. На основании своих и литературных данных авторы предсказывают, что скорость электрофильного замещения у атома С в соединениях типа R—X (где R — углеводородный радикал, X — ртутный остаток, напр., HgR, HgCl) должна падать при атаке электрофильного агента *E* на свободную пару электронов, ароматич. или винильный атом С, насыщ. атом С. При этом большую роль играет природа X и R и возможность взаимодействия между X и *E* в переходном состоянии типа (**III**). **Iг** синтезирован при действии $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2MgCl$ на $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2HgCl$ (**IV**). **Iг** был получен также при действии Na_2SnO_2 на **IV**, выход 85%, т. пл. 24,5—24,8° (из абс. сп.). При ацетолизе **Iа** при 25° за 12 час. получен фенилмеркурацетат, выход 88,3%, т. пл. 150,6—151,3°. При ацетолизе **Iв** за 6 час. при 75° с последующей обработкой LiCl получен *н*-бутилмеркурхлорид, выход 94%, т. пл. 126,9—127,5°. При ацетолизе **Iг** за 40 час. при 100° с последующей обработкой LiCl получен **IV**, выход 89%, т. пл. 79,5—80,5° (из этилацетата + технич. гексан). Р. Кудрявцев

775. Реакция меченого метилового спирта с окисью углерода и водородом. Бернс (The reaction of labeled methanol with carbon monoxide and hydrogen. Burns G. Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6615—6616 (англ.)

С помощью $C^{14}H_3OH$ (**I**) исследован механизм образования этанола (**II**), уксусной к-ты (**III**) и *н*-пропанола (**IV**) при взаимодействии **I** с CO и H_2 под давлением в присутствии карбонила Со и каталитич. кол-в Cu. Найдено, что в **II** и **III** вся радиоактивность (*a*) исходного **I** сосредоточена в $C_{(2)}$. В **IV** $C_{(1)}$ не содержит C^{14}, $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ имеют одинаковую *a*, равную половине *a* исходного **I**. Автор предположительно объясняет такое распределение *a* в **IV** тем, что **IV** образуется путем присоединения CO к симметричному промежуточному продукту, вероятно, этилену, образовавшемуся из **II**. А. Рекашева

776. Непосредственный переход водорода или дейтерия при реакции Канниццаро. Хаусер, Хамрик, Стюарт (Direck transfer of hydrogen or deuterium in the Cannizzaro reaction. Hauser Charles R., Hamrick Phillip J., Jr, Stewart A. Theodore), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 260 (англ.)

Для проверки данных Фреденхагена и Бонгеффера (Z. phys. Chem., 1938, **A181**, 379) о непосредственном переходе водорода от одной молекулы альдегида к другой при р-ции Канниццаро (РК), последняя проведена с бензальдегидом в $NaOD + D_2O + CH_3OD$. Получен

бензиловый спирт (I), не содержащий D. При проведении РК с бензальдегидом-d_1, содержащим 0,99 ± 0,02 атомов D на молекулу, в H_2O + NaOH и доведении р-ции до конца получен **I**, содержащий 1,99 ± 0,02 атомов D. Таким образом непосредственный переход водорода от одной молекулы бензальдегида к другой без обмена со средой подтвержден еще раз. А. Рекашева

777. К вопросу о механизме реакции ангидридов с аминами. Денни, Гринбаум (Concerning the mechanism of the reaction of anhydrides with amines. Denney Donald B., Greenbaum Michael A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 877—878 (англ.)

С помощью O^{18} и C^{14} исследован механизм образования бензамида (**I**) и бензанилида (**II**) из бензойного ангидрида (**III**) и жидкого NH_3 и анилина (**IV**) соответственно. Для этой р-ции на основании литературных данных (Berliner E., Altschul L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4110; РЖХим, 1956, 3443; 61064) предложена следующая схема: $R-C(O)-O-C(O)-R + :NH_2R' \rightleftarrows RC(-O^-)(N^+H_2R')-O-C(O)R; \rightleftarrows [R-C(=O)N^+H_2R' + R-C(-O^-_2)]$ *A* $\rightarrow R-C(=O)OH + R-C(=O)NHR'$. При действии жидкого NH_3 на **III**, меченный O^{18} в одной из карбонильных групп (**IIIa**), полученные **I** и бензойная к-та (**V**) содержат по 50% исходного O^{18}. Действием **IV** на **IIIa** в эфирном р-ре получен **II**, содержащий 33% O^{18} и **V**, содержащая 67% исходного O^{18}, т. е. в этих условиях происходит полный обмен O^{18} между тремя атомами O в **IIIa**. При повторении опытов с **IV** в смеси вода-ацетон (2 : 1) найден лишь незначительный обмен O^{18}. Для выяснения механизма обмена O^{18} при образовании **II** проведены опыты в эфире в присутствии **V**, меченной C^{14} (**Va**). Полученный **II** содержит 15% от равновесного кол-ва C^{14}. В отсутствие **IV** найден также лишь медленный обмен бензоильных остатков между **III** и **Va**. Из этого следует, что только незначительная доля обмена O^{18} может происходить за счет обмена бензоильными остатками между **V**, образующейся в ходе р-ции, и непрореагировавшим **III**. В контрольном опыте **IIIa** был растворен в эфире, затем выделен и превращен в **II** в смеси вода-ацетон (2 : 1). Установлено, что при взаимодействии **IIIa** с эфиром равномерного распределения O^{18} между тремя атомами O **IIIa** не происходит. Авторы объясняют полученные данные тем, что при р-ции **IIIa** с NH_3 скорость распада *A* на продукты р-ции сильно превосходит скорость обратного процесса. При взаимодействии **IIIa** с **IV** в эфире скорость обратной р-ции (ведущей к обмену O^{18}) значительно больше скорости распада *A* на **II** и **V**. Дальнейшее изучение природы и свойств *A* продолжаются. А. Рекашева

778. Пространственное протекание термического разложения несимметричных четвертичных солей диметиламмония. Шмид, Филипсборн, Шмид, Каррер (Der sterische Verlauf der thermischen Zersetzung von unsymmetrischen quartären Dimethylammoniumsalzen. Schmid K., Philipsborn W. von, Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 394—400 (нем.)

Хлористый N-(C^{14}-метил)-тропиний при термич. расщеплении дает тропин и CH_3Cl с приблизительно одинаковой молярной радиоактивностью. Следовательно, отщепление происходит не стереоспецифически. Установлено, что рекомбинация и переметилирование, сопровождающие собственно р-цию отщепления, идут также не стереоспецифически. Напротив, при термич. расщеплении радиоактивного дихлорметилата «тетрагидрооснования», полученного из C-курарина, наблюдается стерич. эффект. Из опыта следует, что «тетрагидрооснование» метилируется у N-атома, уже несущего CH_3-группу, и что метилирование протекает отчасти стереоспецифически. А. Курсанова

779. Внутримолекулярное замещение карбоксильного иона. III. Стерическое облегчение реакции. Гасс, Лернер (Intramolecular displacement of carboxylate ion. III. Steric facilitation. Guss Cyrus O., Lerner Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1236—1239 (англ.)

Моно-(2-оксинафтил-1)-β-арилэтиловые эфиры фталевой к-ты (**I**) при обработке водн. р-ром NaOH в результате расщепления алкилкислородной связи C—O образуют 2-арил-1,2-дигидро-[3, 4, 1′, 2′]-нафтофураны (**II**). Найдено, что легкость этого замещения (протекающего как внутримолекулярный аналог бимолекулярной р-ции) зависит от стерич. факторов (размер арила и наличие CH_3-группы в положении 8 нафталинового ядра) и не зависит от индукционного эффекта заместителей в ариле (см. также J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3462; сообщение II, 1951, **73**, 608). Увеличение размера заместителя Ar обозначает протекание р-ции. Нагревают смесь производного $C_6H_5CHOHCOOH$ (**III**) и β-нафтола (**IV**) 0,5—1 час при 150—210°, разбавляют спиртом, получают лактоны (2-оксинафтил-1)-α-арилуксусных к-т (**V**) [указаны арил, заместитель в нафталиновом ядре, соотношение **III** к **IV** в реакционной смеси, выход в %, т. пл. в °C (из лед. или разб. CH_3COOH)]: *n*-ClC_6H_4, —, 1 : 1,5—2,93, 170—172; *n*-$CH_3OC_6H_4$, —, 1 : 1,5—2, 89,9, 146—148; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, 1 : 1,5 — 2,94, 203—204; C_6H_5, 8-CH_3, избыток **IV**, 98, 187—188,5. **V** восстанавливают $LiAlH_4$, получают (2-оксинафтил-1)-β-арилэтанолы (**VI**) [указаны арил, заместитель в нафталиновом ядре, выход в %, т. пл. в °C (из разб. сп.)] : *n*-ClC_6H_4, —, 100, стекловидное некристаллич. в-во: *n*-$CH_3OC_6H_4$, —, —, 128—130; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, 98, 162—165; C_6H_5, 8-CH_3, 95, 110—117; циклогексил, —, 97, 133,5—135. **VI** в C_6H_6 + небольшое кол-во *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 1—2 часа, после обычной обработки выделяют **II** (указаны арил, заместитель в нафталиновом ядре, выход в %, т. пл. °C (из разб. сп.)): *n*-ClC_6H_4, —, 100, 94—96; *n*-$CH_3OC_6H_4$, —, —, 104—106; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, 100, 143—144,5; C_6H_5, 8′-CH_3, 32, 128—130; циклогексил, —, 96,6, 87—88. Р-р 0,726 моля цикло-$C_6H_{11}COCl$ (т. кип. 77—78°/19 *мм*) в 125 *мл* CS_2 прибавляют за 140 мин. к смеси 0,75 моля 2-метоксинафталина, 0,73 моля $AlCl_3$ и 300 *мл* CS_2, через 5 час. обрабатывают 100 *мл* охлажд. до 0° конц. HCl и после обычной обработки выделяют 19 *г* 2-оксинафтил-1-циклогексилкетона (**VII**), т. пл. 136—137° (из сп. или петр. эф.). **VII** метилируют $(CH_3)_2SO_4$, получают 2-метоксинафтил-1-циклогексилкетон (**VIII**), выход 50%, т. пл. 107,5—108,5° (из петр. эф.). **VIII** восстанавливают $LiAlH_4$, получают 2-метоксинафтил-1-циклогексилкарбинол (**IX**), выход 90%, т. пл. 77—79°; *n*-нитробензоат, т. пл. 124—126° (из сп.). Р-р цикло-$C_6H_{11}MgCl$ (из 0,25 моля цикло-$C_6H_{11}Cl$, 0,26 моля Mg и 200 *мл* эфира) прибавляют за 30 мин. к 0,2 моля 2-метоксинафтилаля-1 (см. Adams, Montgomery, J. Amer. Chem. Soc., 1924, **46**, 1518) в 125 *мл* C_6H_6, через 1 час смесь обрабатывают р-ром NH_4Cl и после обычной обработки получают 54 *г* **IX**. Р-р 54 *г* **IX** в 150 *мл* C_6H_6 обрабатывают 25 *мл* $SOCl_2$, через 12 час. выделяют 58 *г* α-циклогексил-1-(хлорметил)-2-метоксинафталина (**X**). Р-р 58 *г* **X** в 1250 *мл* ацетона + 28 *г* KCN в 400 *мл* воды выдерживают 1 час при 35° и 2 часа при ~20°, упаривают при ~20° до 0,5 объема, разбавляют водой, извлекают эфиром и после обычной обработки получают 61 *г* α-циклогексил-2-метоксинафтил-1-ацетонитрила (**XI**), т. пл. 113—114,5° (из разб. сп.); при меньшем кол-ве ацетона и воды образуется главным образом (вероятно) *бис*-(α-

циклогексил-2-метоксинафтил-1)-диметиловый эфир, т. пл. 200—201° (из петр. эф.); при проведении р-ции в водн. спирте образуется главным образом (α-циклогексил-2-метоксинафтил-1)-этиловый эфир, т. пл. 81,5—83° (из разб. сп.). 61 *г* неочищ. **XI** в 200 *мл* триэтиленгликоля + 20 *г* NaOH в 20 *мл* воды кипятят до прекращения выделения NH_3 (~12 дней), разбавляют водой, извлекают эфиром, водн. слой подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром и после обычной обработки получают 49.5 *г* α-циклогексил-2-метоксинафтил-1-уксусной к-ты (**XII**). **XII**, полученная действием CO_2 на Mg-органич. соединение из **X**, имеет т. пл. 157—158° (из разб. сп.). 49,5 *г* неочищ. **XII**, 50 *мл* конц. HBr и 150 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 8 час., разбавляют водой, извлекают эфиром и после обычной обработки получают лактон α-циклогексил-2-оксинафтил-1-уксусной к-ты, выход 28,7% (считая на 2-метоксинафтилаль-1), т. пл. 134,5—135,5° (из разб. сп.). Р-р 0,01 моля **VI** и 0,02 моля фталевого ангидрида в 15 *мл* диоксана + 3 *мл* пиридина выдерживают 24 часа при ~20° и после обычной обработки получают Na-соль **I** (**XIII**), которую обрабатывают 3-10%-ным р-ром NaOH при 60—70°, получают **II** (указаны Ar, заместитель в нафталиновом ядре, конц-ия NaOH в %, выход в %): *п*-ClC_6H_4, —, ~3, 92,4; *п*-$CH_3OC_6H_4$, —, ~3, 98,9; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, —, ~10, 92,5; C_6H_5, 8′-CH_3, ~10, 96,2; циклогексил, —, ~10, 91,2. В случае Ar = C_6H_5, *п*-ClC_6H_4, *п*-$CH_3OC_6H_4$ при увеличении конц-ии NaOH с ~3 до ~10% выход **II** заметно падает. А. Гуревич

780. **Дегалогенирование с декарбоксилированием. Вон, Крейвен** (Dehalogenative decarboxylation. Vaughan Wyman R., Craven Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77** № 17, 4629—4633 (англ.)

Изучено действие водн. р-ров оснований, $NaHCO_3$ в ацетоне и $AgNO_3$ в ацетоне и CH_3CN на 2-хлор- и 2-бромциклогексанкарбоновые к-ты. В случае *цис*-изомеров преимущественно идет *транс*-отщепление HX и в незначительной степени — декарбоксилирование и образование 2-оксициклогексанкарбоновой к-ты. В случае *транс*-изомеров преимущественно идет также *транс*-отщепление HX, сопровождающееся декарбоксилированием: меньше идет образование оксикислоты и в небольшой степени — образование ненасыщ. к-ты. Обсуждены некоторые возможные механизмы процесса. См. также РЖХим, 1956, 43068. А. Гуревич

781. **О термической диссоциации органических соединений. IX. C—N-связь в мочевинах (1,3-дизамещенные мочевины в спиртах). Мукайяма, Фудзита** (On the thermal dissociation of organic compounds. IX. The urea linkage (1,3-di-substituted ureas in alcohols). Mukaiyama Teruaki, Fujita Yasuhiro.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 54—57 (англ.)

Определены константы скорости (*k*) термич. диссоциации 1,3-дизамещ. мочевин при ~175° в спиртах (бензиловый, этиленгликоль, глицерин) при молярном соотношении спирта и мочевины 100 : 1. Р-ция — первого порядка по отношению к мочевине. Диссоциация 1,3-дизамещ. мочевин растет в ряду р-рителей: бензиловый спирт $<$ этиленгликоль $<$ глицерин, однако *k* изменяется в порядке бензиловый спирт $<$ глицерин $<$ $<$ этиленгликоль. Предполагают, что при взаимодействии мочевины и гидроксильных групп р-рителя образуется промежуточный комплекс RNHCONHR + + 2R′OH → R′O...H...NH(R)...CO — NR...H...O(R′)H (A) → $R'O^-$ + RNH_2 + OCNR + $R'OH_2^+$, при этом одна молекула спирта является донором, а вторая акцептором протона, диссоциация мочевины протекает при двойном переходе протона. Скорости диссоциации 1,3-дизамещ. мочевин изменяются в ряду: 1,3-ди-*н*-пропилмочевина (**I**), 1,3-ди-*н*-амилмочевина (**II**), 1,3-ди-*н*-гептилмочевина (**III**), 1,3-диизобутилмочевина (**IV**), 1,3-дициклогексилмочевина (**V**) $<$ 1,3-диизопропилмочевина (**VI**) $\ll$ 1,3-ди-*трет*-бутилмочевина (**VII**). Третичные и вторичные алкильные группы, вызывая внутреннее напряжение, облегчают переход протона и диссоциацию в менее напряженный изоцианат и амин. Из соответствующего изоцианата и воды получают **I**, т. пл. 105° (из лигр.), и **II**, т. пл. 84° (из лигр.). В водн. р-ре K_2CO_3, фосген и соответствующий амин дают **III**, т. пл. 91° (из лигр.), **IV**, т. пл. 135° (из 70%-ного водн. сп.), **V**, т. пл. 227° (из 70%-ного водн. сп.), **VI**, т. пл. 192° (из лигр.). Мочевину с *трет*-бутанолом превращают в **VII**, т. пл. 248° (из 80%-ного водн. сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 78009. В. Якерсон

782. **О термической диссоциации органических соединений. X. Влияние растворителя (амины и жирные кислоты) на термическую диссоциацию уретанов. Мукайяма, Хосино** (On the thermal dissociation of organic compounds. X. The effects of the solvents (amines and fatty acids) on the thermal dissociation of urethans. Mukaiyama Teruaki, Hoshino Yoichi), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1946—1948 (англ.)

Измерена константа скорости (*k*) термич. диссоциации бензилового (**I**) и коричного (**II**) эфиров фенилкарбаминовой к-ты при 165° в р-рителе состава: 100 молей тетралина и 10 молей амина (или жирной к-ты) на 1 моль эфира. Получены следующие значения *k* в $мин^{-1}$ (указаны катализатор, $10^3 k$ для **I**, $10^3 k$ для **II**): бензиламин, 5,83, 5,44; ди-*н*-бутиламин, 33,6, 20,4; лауриламин, 15,2, 14,5; гексаметилендиамин, 12,6, 10,4; лауриламин (в $C_6H_5CH_2OH$), 12,0, 9,33; этаноламин (в $C_6H_5CH_2OH$), 13,2, 12,4; монохлоруксусная к-та, 10,9, 270; фенилуксусная к-та, 6,13, 12,0; капроновая к-та, 2,52, 4,3; каприновая к-та, 1,86, 2,56. Диссоциация катализируется как к-тами, так и основаниями. В щел. среде скорость р-ции повышается с увеличением основности амина; скорость определяется процессом отдачи протона с образованием сопряженного уретана у основания, которое затем диссоциирует, отщепляя спирт. В кислой среде скорость р-ции возрастает с ростом силы к-ты; определяющим фактором является присоединение протона с образованием сопряженной уретану к-ты и отщепление изоцианата. Полученные данные подтверждают тримолекулярный механизм р-ции термич. диссоциации уретанов. Г. Балуева

783. **Применимость, ограничения и механизм реакции образования амидов из кислот и мочевины. Рахман** (Applications, limitations and the mechanism of amide formation from acids and urea. Rahman Aziz-Ur.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 2, 164—168 (англ.)

Продолжая изучение взаимодействия карбоновых к-т с мочевиной (**I**) (РЖХим, 1955, 48909), автор установил, что к-ты без дополнительных функциональных групп гладко переводятся в амиды, причем дикарбоновые к-ты дают имиды и диамиды. Присутствие в к-тах таких групп, как Cl, NH_2, OH и CO, либо значительно снижает выход амида, либо исключает его образование. В условиях проведения р-ции (220—230°, 1,5 часа) **I** разлагается с образованием циановой к-ты, изомеризующейся в изоциановую к-ту (**II**), а также частично полимеризующейся в циануровую к-ту (**III**), которая была выделена и идентифицирована путем сравнения ИК-спектра найденного продукта со спектром заведомого образца **III**. Карбоновая к-та образует с **II** нестойкий продукт (**IV**), быстро разлагающийся с выделением CO_2, образованной углеродным атомом **II** (см. опыты с меченой **I**, Arnstein и др., J. Chem. Soc., 1951, 3509). Предложена схема р-ции образования амида: HN=CO + RCOOH → H_2N|C(= O)—O| — CRO **IV** →

$\rightarrow H_2NCRO + CO_2$. Приведены полученные этим путем амиды; (указаны применявшаяся к-та, выход амида в %, его т. пл. в °С: масляная, 72,4, 114—115, изовалериановая, 62, 135—136; стеариновая, 96,6, 108—109; фенилуксусная, 91,7, 155—156; дифенилуксусная, 77, 170—171; β, β-дифенилпропионовая, 85,5, 131—132; янтарная, 84 (имид), 125—126; адипиновая, 83 (диамид), 219—220. В. Райгородская

784. Образование имидоэфиров в ряду ароматических нитрилов. Бейлисс, Эпполетт, Литл, Миллер (Imido ester formation in aromatic nitriles. Bayliss Noel S., Heppolette R. L., Little L. H., Miller Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1978—1981 (англ.)

На *м*-нитробензонитриле (I) проверены различные методы определения образующегося в щел. среде имидоэфира и показано, что наилучшие результаты (точность ±1%) дает метод, основанный на необратимом гидролизе имидоэфира. Равновесная конц-ия имидоэфира для I в CH_3OH в присутствии CH_3ONa равна 88%. ИК-спектры дают точность определения ±3—4%. На примере 2-хлор-5-нитробензонитрила (II) и 4-хлор-3-нитробензонитрила (III) показано наличие первичного и вторичного пространственных эффектов, затрудняющих образование имидоэфиров. Первый обусловлен Cl-группой в орто-положении к CN и невозможностью вследствие этого копланарности образующейся группы C(=NH)OR и кольца, а второй — нарушением копланарности NO_2-группы и кольца при введении Cl в орто-положение к NO_2. Полученные результаты подтверждают данную ранее (см. РЖХим, 1956, 22308) трактовку р-ций замещения хлорнитробензальдегидов и хлорнитробензонитрилов. Приведены кривые ИК-спектров II, III и бензонитрила в CH_3OH в присутствии и в отсутствие CH_3ONa. Г. Балуева

785. Механизм образования нафтилпиперидинов из нафтилбромидов. Баннетт, Братертон (Mechanisms for the formation of naphthylpiperidines from naphthyl bromides. Bunnett J. F., Brotherton T. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 155—158 (англ.)

При действии амида Na (I) и пиперидина (II) на α-бромнафталин (III) образуется 32% α-нафтилпиперидина (IV) и 68% β-нафтилпиперидина (V). При действии I и II на β-бромнафталин (VI) образуется также 26% IV и 74% V. Авторы полагают, что р-ция идет через стадию отщепления галоидоводорода с образованием «дегидронафталинов» (А) и (Б) с последующим присоединением к ним пиперидина, причем А дает как IV, так и V, а Б — только V. Из III образуется А, в то время как из VI образуется А и Б, чем объясняется преобладание V в продуктах р-ции VI. При действии II на III в отсутствие I образуется исключительно IV (выход 49%), а при действии II на VI — только V (выход 79%). В. Райгородская

786. Двойственный механизм пиролиза хлоргидрата иминобензойного эфира *трет*-бутилкарбинола. Шарпантье-Мориз, Фелкин (Dualité de mécanismes lors de la pyrolyse du chlorhydrate d'iminobenzoate de néopentyle. Charpentier-Morize Micheline, m-me, Felkin Hugh), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 9, 1186—1188 (франц.)

Изучен пиролиз $(CH_3)_3CCH_2O—C(C_6H_5)=N^+H_2Cl^-$ (I). Обычная бимолекулярная р-ция в этом случае затруднена вследствие пространственных препятствий. I устойчив при т-рах ниже 190°. При 190—255° он разлагается с образованием $(CH_3)_2C(Cl)C_2H_5$ (выход 32%) и $(CH_3)_3CCH_2Cl$ — (выход 67%), что свидетельствует о том, что наряду с обычной бимолекулярной р-цией идет мономолекулярный процесс распада I. I синтезирован из 10,2 *г* сухого HCl, 22 *г* *трет*-бутилкарбинола и 26 *г* бензонитрила (0°, 1 час), выход 77%, т. пл. 205—206° (разл., из CH_3COOH). В. Райгородская

787. Механизм восстановления галоидопроизводных алюмогидридом лития. III. Восстановление α-хлоркислот и эфиров. Илил, Герман, Тракслер (The mechanism of halide reductions with lithium aluminum hydride. III. Reduction of α-chloro acids and esters. Eliel Ernest L., Herrmann Carolyn, Traxler James T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1193—1198 (англ.)

В отличие от галоидных алкилов (I), которые лишь с трудом восстанавливаются $LiAlH_4$ в эфир. р-ре, восстановление производных α-хлорзамещ. к-т (II) в тех же условиях приводит в значительной степени к дегалогенированию в-ва. Основными продуктами восстановления являются спирты (III), хлоргидрины (IV), гликоли (V) и альдегиды (VI). IV являются, очевидно, промежуточными продуктами при образовании III из II. Образование V протекает, вероятно, по одной из двух схем: 1) II → RR'CCOO → V; 2) II → RR'CClCH $(O^-)_2$ → → RR'CCH (O^-)O → V. Образование VI изображается ур-ниями: $RR'CClCOOR'' + \frac{1}{2} LiAlH_4 \rightarrow \left[RR'CClCH_2O^- \frac{LiAl^+}{4}\right] + R''O^- \frac{LiAl^+}{4}$; $\left[RR'CClCH_2O^- \frac{LiAl^+}{4}\right] + \frac{1}{4} LiAlH_4 \rightarrow RR'C = CHO^- \frac{LiAl^+}{4} + \frac{LiAl^+}{4} Cl^- + H_2$. Восстанавливают I $LiAlH_4$ в кипящем эфире (указаны I, молярное отношение $LiAlH_4$: I, выход в % дегалоидированного в-ва, возврат I в %) $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, 1,1, 4, 70; $C_6H_5CH_2CH_2CH_2Cl$, 1,2, 8, 75; $C_6H_5CCH_2CH_2Cl$, 1,05, 2, 89; $C_6H_5CCH_2CH_2CH_2Cl$, 1,68, 17, 77. Восстанавливают II, либо прибавляя II к избытку эфир. р-ра $LiAlH_4$ (метод А), либо прибавляя р-р $LiAlH_4$ к II (метод Б), кипятят и после обработки к-той (К), р-ром тартрата Na (Т) или щелочи (Щ) разделяют смесь полученных продуктов (указаны II, метод восстановления, молярное отношение $LiAlH_4$: II, метод обработки после восстановления, выход III, IV, V и VI в %): $ClCH_2COOH$, А, 1,25, К, 16—38, < 5, —, —; $CH_3CHClCOOH$, А, 1,45, К, 44, 46, —, —; $CH_3CHClCOOCH_3$, Б, 0,52, К, следы, 78, —, —; $CH_3CH_2CHClCOOH$, А, 1,5, К, 52, 38, —, —; $CH_3CH_2CHClCOOCH_3$, Б, 0,55, К, —, 89, —, —; $CH_3CCl(CH_3)COOH$, А, 1,5, К, 70, —, следы, —; $CH_3CCl(CH_3)COOC_2H_5$, Б, 0,52, К, —, 74, —, —; $CH_3CCl(CH_3)COOCH_3$; Б, 1,1, К, 82, —, —, —; $C_6H_5CHClCOOH$, А, 1,5, К, 83, —, следы, —; $C_6H_5CHClCOOC_2H_5$ (VII), Б, 0,5, Т, —, ~68, —, —, ~6% окиси стирола (вероятно); VII, Б, 0,5, Щ, —, —, —, —, 80% окиси стирола; VII, А или Б, 1,1, Щ, 70—82, —, —, —; $C_6H_5CCl(CH_3)COOH$, А, 2,1, Щ, 50—60, —, < 10, 10—20; $(C_6H_5)_2CClCOOH$, А, 1,5, К или Щ, ~55, —, 20, ~25; $(C_6H_5)_2CClCOOC_2H_5$, А, 0,85—1,2, К, ~45, —, —, ~55. См. также сообщение II, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 923. А. Гуревич

788. Реакция эпигалоидгидринов с ацетиленидом натрия. Хиски, Слейтс, Уэндлер (The reaction of epihalohydrins with sodium acetylide. Hiskey Claude F., Slates H. L., Wendler N. L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 429—433 (англ.)

Взаимодействие *трео*-3-бром-1,2-эпоксибутана (I) с 2 молями HC ≡ CNa в жидком NH_3 приводит к гексен-3-ин-5-олу-2 (II) (выход 22,2%, т. кип. 38—40°/3—4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4770; α-нафтилуретан, т. пл. 83—84,5° (из лигр.), который, как показано ранее (Haynes J. и др., J. Chem. Soc., 1947, 1583) образуется при действии HC ≡ CNa в жидком NH_3 на 1-бром-2,3-эпоксибутан. Строение II подтверждено УФ-спектром, а также гидрированием спирт. р-ра II над Pt в гексанол-2; α-нафтилуретан, т. пл. 59,5—61°. Образование II авторы объясняют тем,

что первоначальная атака этинилиона в зависимости от пространственных факторов может быть направлена не только на С-атом, несущий галоид, как принималось ранее (см. ссылку выше), но также и на наименее замещ. С-атом, связанный с эпоксигруппой. I получен из *транс*-кротилового спирта (*транс*-III) (т. кип. 120—121°, $n^{24}D$ 1,4270; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 71°), который бромированием в р-ре $CHCl_3$ переведен в *эритро*-2,3-дибромбутанол-1 (IV) (выход 85%, т. кип. 70°/3 *мм*, т. пл. 32—33° (из петр. эф.), $n^{24}D$ 1,5434); обработка последнего эквивалентным кол-вом 1,7 н. р-ра KOH сопровождается инверсией при $C_{(2)}$ и приводит к I, выход 82,5%, т. кип. 81—82/70 *мм*, $n^{25}D$ 1,4731. Конфигурации I и IV установлены ранее (РЖХим, 1955, 45794). При обработке эфирного р-ра I сплавом Na-K образуется смесь из 65% *цис*-III и 35% *транс*-III. Вопреки литературным указаниям (Петров А. А., Ж. общ. химии, 1941, **11**, 713), кипячение эфирного р-ра IV (131 *г*) с мелко измельченным KOH приводит не к I, а к *цис*-2 бромбутен-2-олу (V), образующемуся в результате *транс*-отщепления HBr от IV, выход 38,6 *г*, т. кип. 98°/47 *мм*, $n^{25}D$ 1,5803; ДНБ, т. пл. 96—98° (из водн. ацетона). I при аналогичной обработке не изменяется. Строение V подтверждено окислением CrO_3 в р-ре CH_3COOH в *транс*-α-бромкротоновую к-ту (*транс*-VI), т. пл. 106—107°, идентичную с к-той, полученной при окислении IV в 2,3-диброммасляную к-ту и дегидробромировании последней, а также при бромировании и дегидробромировании кротоновой к-ты. Изменение конфигурации при окислении V является закономерным, так как в тех же условиях *цис*-VI также количественно превращается в *транс*-VI. Вопреки указанию (Hoff M. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3329) о сохранении конфигурации при восстановительном дегалогенировании винилгалогенидов действием Na в жидком NH_3, показано, что при аналогичном восстановлении V образуется смесь *транс*-III и *цис*-III (2 : 1), состав которой установлен по диаграмме плавкости ДНБ этих спиртов. Изменение конфигурации при восстановлении V обусловлено, по-видимому, наличием рядом с галоидом спирт. группы. Присутствие в ИК-спектре *цис*-III интенсивной полосы при 10,3 μ, характерной для С — Н-связи в *транс*-дизамещ. олефинах, ограничивает в данном случае использование спектрального метода для установления конфигурации. Для сравнения приготовлен *цис*-III, т. кип. 60—61°/60 *мм*, $n^{24}D$ 1,4343; ДНБ, т. пл. 50,5—51,5°. Приведен УФ-спектр II и кривые ИК-спектров *цис*-III и *транс*-III. Л. Хейфиц

789. **Циклизация 3,3-диметил-5-кетогексановой кислоты в димедон под действием серной кислоты.** **Хеншалл, Силберман, Уэбстер** (The cyclization of 3,3-dimethyl-5-keto-hexanoic acid to dimedone by sulfuric acid. Henshall T., Silbermann W. E., Webster J. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6656—6658 (англ.)

При гидролизе 6-окси-3-циано-2-кето-4,4,6-триметилпиперидина (I) смесью H_2SO_4 и CH_3COOH вместо ожидаемой 3,3-диметил-5-кетогексановой к-ты (II) получен кристаллич. продукт, который, видимо, получается из II отщеплением H_2O. Это соединение было определено по ИК-спектрам и по р-циям конденсации с CH_2O и CH_3CHO как 3,3-диметилциклогександион-1,5 (димедон) (III). Исследования подтвердили, что р-ция идет через II. Показано, что р-ция первого порядка относительно II сильно зависит от конц-ии H_2SO_4 и имеет $E_{акт}$= 23,4—23,8 *ккал* (при 100—131°, конц-ия H_2SO_4 60—72% по в су). Влияние кислотности среды на р-цию изучено измерением констант скоростей р-ций (k) в водн. р-рах H_2SO_4 при изменении конц-ии H_2SO_4 от 50 до 75% (по весу). В интервале конц-ий 64—75% lg$k$ оказался линейной функцией как от кислотной функции Хамметта H_0, так и от логарифма стехиометрич. конц-ии к-т. Эта р-ция не соответствует простому механизму, так как наклоны кривых зависимости lg k от H_0 и lg k от $C_{H_2SO_4}$ равны соответственно 0,35 и 4,6. В более широком интервале конц-ий к-ты кривая lg k от H_0 имеет заметную кривизну, тогда как кривая от стехиометрич. конц-ии к-ты линейна на всем интервале. II получена кислым гидролизом I, т. пл. 28,2° (из петр. эф.), т. пл. семикарбазона 170—172° (разл.). Циклизация II проводилась в 72% по весу H_2SO_4 (130°, 1,5 часа). Выход III 92%. При кинетич. исследованиях за скоростью превращения II в III следили по спектрам поглощения (СП) в УФ. Кол-во III определяли путем сравнения СП исследуемых проб и приготовленных эталонных р-ров смеси II и III и р-ра III в 0,1 н. NaOH. В. Титов

790. **Окрашенные изомеры рубренов нерубренового типа, сопровождающие метоксилированные рубрены.** **Дюфресс, Этьенн, Вальс** (Isomères de rubrènes, colorés, mais non rubréniques, satellites des rubrènes méthoxylés. Dufraisse Charles, Étienne André, Valls Jaime), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 21, 1427—1430 (франц.)

При рубреновой конденсации, проводимой с различными производными 1,1,3-трифенилпропаргилового спирта (I), содержащими 1, 2 и 3 метоксигруппы в парароложениях различных фенильных ядер (РЖХим, 1955, 40131), получаются, кроме всех теоретически возможных *п*-метокситетрафенилнафтаценов (II), также примеси более глубоко окрашенных соединений. Так из 1-*п*-метокси-I образуются красно-фиолетовые кристаллы $C_{44}H_{32}O_2$, т. пл. 302°; из 3-*п*-метокси-I — следы красновато-фиолетовой смолы; из 1,3-ди-*п*-метокси-I (III) — красно-фиолетовая смола; из 1,1-ди-*п*-метокси-I (IV) — красно фиолетовые кристаллы $C_{46}H_{36}O_4$, т. пл. 357°; из 1,1,3-три-*п*-метокси-I—красно-фиолетовые кристаллы $C_{48}H_{40}O_6$, т. пл. 250°. Спектры поглощения (СП) всех этих соединений сильно смещены батохромно по сравнению с СП соответствующих водородов (главная полоса на 400 А). Образование дополнительных изомеров, кроме предсказываемых согласно центросимметричной схеме рубреновой конденсации (см. ссылку выше), вызывает сомнение в правильности этой схемы. Поэтому были проведены сравнительные исследования получающихся из IV тетраметокси-II (V) и изомерного фиолетового в-ва (VI). При действии сухого HCl на V образуются два ожидаемых бесцветных псевдорубрена (один из которых имеет т. пл. 276—277°), тогда как из VI получается светлофиолетовый продукт (VII), СП которого несколько отличается от СП VI. Р-ры VI и VII неустойчивы на свету. V не реагирует на холоду с малеиновым ангидридом, тогда как VI дает с ним бесцветный продукт (VIII), вероятно, путем диенового присоединения, диссоциирующий при нагревании с образованием уже не VI, а VII, который с малеиновым ангидридом также образует VIII. Различие свойств V и VII показывает, что VI, а также остальные фиолетовые продукты не являются рубренами и что, следовательно, центросимметричная схема рубреновой конденсации верна. Н. Спасокукоцкий

---

791 К. **Справочник по углеводородам.** **Феррис** (Handbook of hydrocarbons. Ferris Seymour. Washington. Acad. press, 1955, 324, p. ill., 8.50 doll., 68 sh.) (англ.)

---

792 Д. **Часть I. Сравнение реакций 1,2- и 1,3-отщепления. Часть II. Факторы, влияющие на ионизацию карбоновых кислот.** **Хогл** (Part I. Comparison of 1,2- and 1,3-elimination reactions. Part II. Factors which influence the ionization of carboxylic acids. Hogle Donald H. Abstr. doct. diss., Iowa

State Coll., 1954), Jowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 385—386 (англ.)

На примере р-ций нитрилов α-бром-(I) и α-хлормасляной к-ты (II) с ROK проведено сравнение р-ций 1, 2- и 1,3-отщепления в различных р-рителях. Высокая основность атакующего реагента и малая диэлектрич. постоянная среды благоприятствуют р-ции 1,3-отщепления. Большая скорость р-ции I по сравнению с II и характер продуктов р-ции (II дает больший выход циклопропилцианида) доказывает, что бром промотирует р-цию 1,2-отщепления в большей степени, чем 1,3-отщепления. Однако полученные результаты не позволяют сделать выбор между двумя возможными механизмами р-ции: быстрым образованием нитрильного аниона с последующим замещением галоида и механизмом, в котором ионы водорода и галоида удаляются одновременно, как это имеет место для р-ции 1,2-отщепления. Во второй части работы определены константы диссоциации K ряда алифатич. карбоновых к-т, производных CH_3COOH (III). Методом потенциометрич. титрования получены следующие значения 10^7K при 40° в водно-метанольном р-ре (1 : 1) : III, 27,6; метилнеопентил-III, 8,90; метил-*трет*-бутил-III, 5,63; этил-*трет*-бутил-III, 4,90; диизопропил-III, 3,98; триэтил-III, 3,62; диметилнеопентил-III, 3,13; динеопентил-III, 2,75; диметил-*трет*-бутил-III, 1,91; метил-*трет*-бутилнеопентил-III, 1,10. Ослабление кислотных свойств автор объясняет пространственным затруднением сольватации карбаниона, вызванным присутствием массивных группировок в α-положении. Г. Балуева

793 Д. **Часть 1. Исследование конденсации Дикмана диэтилового эфира фенилендиуксусной кислоты с помощью изотопного эффекта C^{14}. Часть II. Исследование пинаколиновой перегруппировки бензпинакона и 4, 4′, 4″, 4‴-тетраметоксибензпинакона с помощью изотопного эффекта C^{14}.** К а р р и к (Part I. A carbon-14 isotope effect study of the Dieckman condensation of diethyl phenylenediacetate. Part II. A carbon-14 isotope effect study of the pinacole rearrangement of benzopinacol and 4, 4′, 4″, 4‴-tetramethoxybenzopinacol. C a r r i c k W a y n e L e e. Doct. diss. Univ., Arkansas, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1171 (англ.)

Определение величины кинетич. изотопного эффекта (ИЭ) C^{14} применено для выяснения стадии, определяющей скорость конденсации Дикмана диэтилового эфира фенилендиуксусной к-ты (I). Внутримолекулярный ИЭ для I-$C^{14}_{(1)}$ найден равным 5,6%. Межмолекулярный ИЭ как для I-$C^{14}_{(1)}$, так и для I-$C^{14}_{(2)}$ равен 8,5% при проведении р-ции в смеси $C_2H_5OH + C_2H_5ONa$. Так как единственной стадией, в которой принимают участие $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$ I, является стадия образования связи С—С, то автор приходит к выводу о том, что именно эта стадия определяет скорость процесса. При проведении р-ции в толуоле с I-$C^{14}_{(1)}$ и металлич. Na внутримолекулярный ИЭ равен 1,6%. ИЭ при пинаколиновой перегруппировке бензпинакона (II), меченного C^{14} в одном из третичных атомов С, равен 0 ± 1%. Исследован обмен C^{14} в бензпинаколине (III), меченном C^{14} в карбонильной группе, в условиях перегруппировки. Под действием J_2 и CH_3COOH (IV) или разб. H_2SO_4 в IV активность в карбонильном атоме С не уменьшается. Под действием конц. H_2SO_4 или $ZnCl_2$ в $(CH_3CO)_2O$ 1% активности из карбонильного атома С переходит в третичный атом С III. При более длительном действии $ZnCl_2$ на III 4,5% активности переходит в третичный С-атом III. Это однозначно доказывает обратимость перегруппировки. Малая величина ИЭ связана с кинетикой, а не с изотопным обменом. На основании своих данных автор считает, что стадия, определяющая скорость, является согласованным процессом отщепления гидроксильной группы и миграции фенильной группы. Внутримолекулярный ИЭ при перегруппировке 4, 4′, 4″, 4‴-тетраметоксибензпинакона-C^{14} в J_2 + IV и в разб. H_2SO_4 + IV равен 4%. Из этого следует, согласно автору, что в данном случае имеет место менее согласованный процесс, чем при перегруппировке II, и основным фактором в стадии, определяющей скорость, является разрыв С—О-связи при отщеплении группы ОН. А. Рекашева

См. также: Строение органич. соед. 73, 74, 77, 105, 122—124, 184, 810, 818, 819, 823, 839, 840, 846, 893, 923, 958, 998, 1031, 1037, 1039, 1040, 1044, 1049, 1078, 1083. Реакционная способность 901, 910, 915. Механизмы и кинетика р-ций 390, 393—399, 407, 409, 411—415, 417, 420—422, 424, 428—431, 451, 452, 458, 459, 462—467, 469, 801, 825, 833, 834, 878, 888, 919, 960, 1012, 1024, 1057, 2772

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко*

794. **Синтезы с помощью азот-илидов и фосфор-иленов.** В и т т и г (Synthesen über Stickstoff-ylide und Phosphor-ylene. W i t t i g G.), Experientia, 1956, **12**, № 2, 41—48 (нем.; рез. англ.)

Обзор работ автора и других за последние годы по применению «илидов» типа $R_3N^+C^-HR'$ для синтеза циклич. соединений (напр., дибензциклооктатетраена, тетрабензциклододекагексаена и др.) и применению «фосфор-иленов» типа $R_3P{=}CH_2$ для синтеза олефинов по схеме: $R'_3P{=}CHR + R''_2{-}C{=}O \rightarrow R'_3P{=}O + R''_2C{=}{=}CHR$. М. Вольпин

795. **Хлорирующие свойства хлористого нитрила.** К о л л и с, Г и н ц, Г о д д а р д, Х э б д о н (The chlorinating properties of nitryl chloride. C o l l i s M. J., G i n t z F. P., G o d d a r d D. R., H e b d o n E. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 52, 1742—1743 (англ.)

При действии NO_2Cl на алкилбензолы образуется ~55% хлорпроизводных и <3,5% нитропроизводных. Р-ция не идет в среде CCl_4, C_6H_{14}, $(C_2H_5)_2O$, но протекает в р-рах CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, CH_3CN, CH_3COOH, CH_2Cl_2 и C_6H_6 при ~20° и более низкой т-ре. Р-ры NO_2Cl в неполярных в-вах и в CH_2Cl_2 бесцветны, р-ры в полярных в-вах бесцветны в момент приготовления, но вскоре (от нескольких минут до 3/4 часа) желтеют, и в их спектре появляется $\lambda_{макс}$ 460 $m\mu$, соответствующий по положению максимуму для NOCl. Хлорирующее действие оказывают лишь окрашенные р-ры, что по-видимому обусловлено появлением в них Cl_2 и NOCl (в результате р-ций $NO_2Cl + H_2O \rightarrow HClO + HNO_3$, $\rightarrow HCl + HNO_3$ и $2NO_2Cl + HCl \rightarrow Cl_2 + NOCl + HNO_3$). Исключением являются бесцветные р-ры NO_2Cl в C_6H_6 и в CH_2Cl_2, которые также оказывают хлорирующее действие. HCl, образующаяся при хлорировании RH, окисляется HNO_3 и дает дополнительное кол-во Cl_2, также идущего на хлорирование. Хлорирование алкилбензолов посредством NO_2Cl — р-ция первого порядка, скорость которой растет с увеличением полярности р-рителя. При действии $NOCl_2$ на стирол получено 60% α, β-дихлорфенилэтана. Исходный $NOCl_2$ готовился действием абс. HNO_3 на HSO_3Cl, освобождался от примеси NOCl действием озонированного O_2 и перегонялся для удаления Cl_2 и N_2O_4, т. кип. —14,3°, т. зам. —141 ± 2°. Б. Мерков

796. **Восстановление соединений, содержащих галоид и нитрогруппу, цинком.** Клагер (The reduction of halo nitro compounds with zinc. Klager K.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 10, 1348—1349 (англ.)

При восстановлении метилового эфира 4-хлор-4-нитровалериановой к-ты (I) и 1-бром-1-нитроциклогексана (II) получены метиловый эфир γ-кетовалериановой к-ты (III) и соответственно циклогексанон (IV), охарактеризованные через семикарбазоны (СК); промежуточно образуется, очевидно, комплекс Zn с оксимами этих кетонов. К 28 *г* KOH в 200 *мл* воды добавляют при 0° 55 *г* 1-хлор-1-нитроэтана и затем 107 *г* метилакрилата, перемешивают 3 часа при 45—50°, через 20 час. экстрагируют эфиром, выход I, 53,5 *г*, т. кип. 95°/5 *мм*, n_D 1,4542 (23°). Смесь 19,6 *г* I в 100 *мл* CH_3OH, 10,2 *г* Zn-пыли и 5 *г* NH_4Cl перемешивают до образования осадка и еще 10 мин. при 60°; осадок (18 *г*) промывают CH_3OH и эфиром. 10 *г* осадка суспендируют в 100 *мл* воды, добавляют HCl, затем экстрагируют и перегоняют III, т. кип. 80°/5 *мм* (т-ра бани); СК, т. пл. 148—149° (из воды). Аналогично из 20,8 *г* II, 10,2 *г* Zn-пыли и 10 *г* NH_4Cl в 250 *мл* CH_3OH получают 18 *г* осадка, из 10 *г* которого выделено 5,2 *г* IV; СК, т. пл. 166—167° (из воды). Н. Мезенцева

797. **Получение диенов путем пиролиза циклических соединений. I. Получение бутадиена путем пиролиза циклогексена.** Краус М., Бажант В., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 356—362 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 46829.

798. **Получение диенов путем пиролиза циклических соединений. II. Получение бутадиена путем пиролиза циклогексанола.** Краус М., Бажант В., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 363—367 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1956, 46830.

799. **Диалкилалюминийгидриды как стерически специфические восстановители для ацетиленов.** Вильке, Мюллер (Dialkylaluminiumhydride als sterisch spezifische Reduktionsmittel für Acetylene. Wilke Günther, Müller Herbert), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 444—447 (нем.)

Р-цией диалкилалюминийгидрида с дважды замещ. ацетиленами (в отсутствие влаги и в атмосфере инертного газа) с последующим разложением водой получены *цис*-олефины. К 47 *г* (*изо*-$C_4H_9)_2AlH$ (I) прибавляют 15 *г* гексина-3 (<45°), нагревают 3—4 часа при 45°, охлаждают и разлагают небольшим избытком CH_3OH, выделяющиеся газы улавливают в охлаждаемой ловушке. $Al(OCH_3)_3$ разлагают разб. H_2SO_4, отделяют *цис*-гексен-3 (II) и объединяют с остатком из ловушки после отгонки *изо*-C_4H_9, выход II 14 *г*, т. кип. 66,6°, $n^{20}D$ 1,3946. Смесь 9,5 *г* толана и 17 *г* I нагревают 12 час. при 45—50°, разлагают CH_3OH и разб. H_2SO_4, выход изостильбена (III) 7 *г*, т. кип. 147—148°/15 *мм*, т. пл. 2—3°, $n^{20}D$ 1,6220. Приведен ИК-спектр III. И. Мильштейн

800. **Изучение химических превращений полихлоруглеводородов и родственных соединений.** Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И., Успехи химии, 1956, 25, № 6, 665—704

Подробный обзор. Библ. 93 назв. И. Ц.

801. **Дегалоидирование алленовых галогенидов.** Джейкобс, Тич, Уэйсс (The degalogenation of allenic halides. Jacobs Thomas L., Teach Eugene G., Weiss Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6254—6258 (англ.)

Показано, что 1-хлоргексадиен-1,2 (I), 1-хлор-3-метилбутадиен-1,2 (II) и бромпропадиен (III) дегалоидируются Zn/Cu-парой с образованием смесей алленовых и ацетиленовых углеводородов, аналогичных по составу получаемым тем же методом из соответствующих галоидпропаргилов: 3-хлоргексина-1 (IV), 3-хлор-3-метилбутина-1 (V) и бромистого пропаргила (VI). В условиях р-ции не происходит изомеризации исходных или конечных в-в; по-видимому, одинаковые результаты для каждой пары галогенидов обусловлены образованием общих промежуточных продуктов. Из I и IV получены гексадиен-1,2 (VII) и гексин-1 (VIII) (~36 : 1); из V (как и из II, см. Я. И. Гинзбург, Ж. общ. химии, 1940, 10, 513) — 3-метилбутадиен-1,2 (IX) без примеси 3-метилбутина-1, (X); из III и VI — аллен (XI) и метилацетилен (XII) (2 : 1). Дегалоидирование IV, V и VI с помощью $LiAlH_4$ дает соответственно смесь VII и VIII (7 : 1), IX и смесь XI и XII (<1 : 50); III реагирует аналогично VI, но дегалоидирование I и II приводит главным образом к смеси парафинов и олефинов. Различие в р-циях хлоралленов и хлорпропаргилов с $LiAlH_4$ авторы приписывают большей подвижности хлора в последних; в случае IV, V и VI р-ция протекает, по-видимому, по типу $S_N 2$ у $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$. Встряхивают 1 моль IV (Hennion, Sheehan, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1964), 20 *г* Cu_2Cl_2, 16 *г* NH_4Cl, 10 *мл* конц. HCl, 50 *мл* воды и 0,6 *г* бронзы при ~20°, 14 дней, получают I, выход 52% (неочищ.); для очистки I выдерживают с 80%-ным $(C_2H_5)_2NH$ 24 часа (см. РЖХим, 1953, 8417), т. кип. 58°/50 *мм*, 45°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4673, d_4^{25} 0,9279. I получают также из гексин-1-ола-3 и $SOCl_2$, выход 44%. Получение II и V (см. Hennion G. F., Sheehan J. J., Maloney D. E., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3542). II, выход 51%, т. кип. 61—62°/175 *мм*, $n^{25}D$ 1,4739, V, выход 55%, т. кип. 35—36°/175 *мм*, $n^{25}D$ 1,4155. Р-ции I, IV и V с Zn/Cu проводят по Хенниону и Шихану (см. выше). VII, выход 59% (из IV) и 50% (из I), т. кип. 75—75,5°, $n^{20}D$ 1,4283; IX, выход 51% (из V), т. кип. 39,5—40,5° $n^{25}D$ 1,4159—1,4165. 0,05 моля III (или VI) в равном объеме абс. спирта добавляют по каплям к Zn/Cu (из 6,5 *г* Zn-пыли; перемешивание), кипятят 3 часа, в ловушке получают смесь XI и XII (анализ по ИК-спектру). К 0,58 моля $LiAlH_4$ в 0,5 *л* эфира добавляют 0,5 моля IV в течение 45 мин. (перемешивание), кипятят 3 часа, через ~12 час. разлагают водой; получают смесь VII (2,73 *г*) и VIII (2,87 *г*, анализ по *nD*) и неочищ. VII, выход 17,4 *г*. Из 0,5 моля V и 0,58 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* тетрагидрофурана (кипятят 2 часа, перегоняют не гидролизуя) получают IX, выход 54%. 0,05 моля VI (или III) в равном объеме диэтилкарбитола добавляют к 0,05 моля $LiAlH_4$ в 20 *мл* того же р-рителя за 20 мин. (~0°, перемешивание), нагревают (30 мин., 100°), разлагают водой, получают смесь XI и XII (< 2,5% XI по ИК-спектру), выход 85% (из VI) и 89,5% (из III). По сходной методике из 0,5 моля II получают ~1,5 *г* углеводорода, дающего положительную р-цию с аммиачным $AgNO_3$ (до гидролиза) и, по-видимому, смесь изопентана и изоамиленов (после гидролиза); при употреблении половинного кол-ва $LiAlH_4$ получают X, выход 5%, $n^{20}D$ 1,3725, и смесь углеводородов (выход 88%), в том числе 3-метилбутен-1, выход 63%, $n^{17}D$ 1,3660. Аналогично проводят р-цию с I. Для I и IV приведены ИК-спектры. О. Охлобыстин

802. **Об α, ω-дигалоидированных соединениях с длинными цепями.** Маршак, Гермон (Sur les composés à longue chaine α, ω-dihalogénés. Marszak Israël, Guermont Jean-Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 464—465 (франц.)

α, ω-Дигалоидированные моноацетиленовые соединения получают при взаимодействии полиметиленхлорбромидов с Na-производными ω-хлорзамещ. моноацетиленов, а α, ω-дигалоидзамещ. диацетилены — при взаимодействии с ди-Na-производными диацетиленов. К 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют следы $Fe(NO_3)_3$, 0,31 моля Na, а затем 0,26 моля 5-хлорпентина-1 и

через 0,5 часа — 0,26 моля $Cl(CH_2)_4Br$ (I). Перемешивают 5 час., разлагают 200 *мл* эфира + 20 *мл* CH_3OH, после перегонки получают 1,9-дихлорнонин-4 (II), выход 79%, т. кип. 83°/0,1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4834. Конденсируя Na-производное, полученное из 0,37 моля 6-хлоргексина-1, 400 *мл* NH_3 и 0,45 моля Na, с 0,42 моля $Cl(CH_2)_3Br$ синтезируют II, выход 39%. Аналогично предыдущему, из 0,44 моля $NaNH_2$, 0,2 моля октадиина-1,7 и 0,44 моля I, получают 1,16-дихлоргексадекадиин-5,11, выход 59%, т. кип. 124—126° (в глубоком вакууме), $n^{17}D$ 1,4982; побочно образуется 12-хлордодекадиин-1,7, выход 22%, т. кип. 113°/0,2 *мм*, $n^{17}D$ 1,4830.

Е. Караулова

803. Третичные спирты с разветвленной цепью. I. Диизобутилэтилкарбинол. Круг, Чот, Уолберт, Лиди (Branched-chained tertiary alcohols. I. Diisobutylethylcarbinol. Krug Robert C., Choate Warren L., Walbert Joseph T., Leedy Robert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1698—1699 (англ.)

При взаимодействии C_2H_5MgBr (I) с диизобутилкетоном (II) наряду с образованием диизобутилэтилкарбинола (III) происходит также восстановление и енолизация II. К кипящему р-ру I (из 2 молей Mg) в 500 *мл* эфира прибавляют (1,5 часа) эфирный р-р (1 : 1) 1 моля II, гидролизуют 4 н. HCl. Выход III 65 *г*, т. кип. 91—93°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4347, d_4^{25} 0,8252; выделен также диизобутилкарбинол (в смеси с II). При эквимолекулярном соотношении I и II образуются лишь следы III. Дегидратация II над $(COOH)_2$ дает смесь (т. кип. 159—162°/710 *мм*) 4-этил-2,6-диметилгептена-3 и 3-изобутил-5-метилгексена-2.

К. Бабиевский

804. Приготовление *н*-бутоксиэтилена. Дюамель (Sur la préparation du *n*-butoxyéthylène. Duhamel André), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 156—158 (франц.)

Разработан непрерывный способ получения *н*-бутоксиэтилена (I) при нормальном давлении. В железный сосуд (2,5 *л*, снабжен мешалкой, капельной воронкой, дефлегматором, муфтой для термометра), герметически присоединенный к приемнику с ртутным затвором (приведен чертеж), загружают 1 *кг* *н*-C_4H_9OH, 500 *г* порошка KOH, при перемешивании вытесняют воздух C_2H_2, доводят т-ру смеси до 125°. Прекращают подачу газа, следя за тем, чтобы избыточное давление в приборе было ~10 *мм* Hg. Когда поглощение газа начнет замедляться, отгоняют продукты р-ции, доводят т-ру паров до 100° и т-ру смеси до 160—170°; охлаждают до 125°, снова пропускают C_2H_2. После отделения воды взвешивают дистиллат, добавляют в прибор соответствующее кол-во *н*-C_4H_9OH. Дистиллат после отгонки воды фракционируют. При 92,5—93° перегоняется азеотропная смесь из 90,6—90,8% I и *н*-C_4H_9OH. К азеотропу прибавляют 0,005—0,01% H_3PO_4, нагревают до прекращения повышения т-ры жидкости, нейтрализуют безводн. CH_3COOK, отгоняют I, в остатке $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ (II). Смесь 368 *г* II и 100 *мг* 85%-ной H_3PO_4 фракционируют, измеряя т-ру паров и жидкости. При т-ре жидкости 180° отгоняется 361 *г* дистиллата, т. кип. 113°. Фракционированием дистиллата получают 163 *г* I. Общий выход I 91%, т. кип. 93°/758 *мм*, $d_4^{20,5}$ 0,7783, $n_D^{20,5}$ D 1,399. Т. кип. II 187°/758 *мм*, 73,5°/13 *мм*, d^{18} 0,834, $n^{18}D$ 1,408.

Е. Алексеева

805. Галоидоэфиры. II. Продукты взаимодействия тетрахлорэтилена с алкоголятами моноэфиров этиленгликоля. Клементшиц, Гичталер (Die Umsetzungsprodukte des Tetrachloräthylens mit Alkoholaten einiger Halbäther des Äthylenglykols. II. Mitteilung über halogenierte Äther. Klementschitz W., Gitschthaler K.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 2, 319—322 (нем.)

$ROCH_2CH_2ONa$ реагируют с $CCl_2{=}CCl_2$ (I) с образованием $ROCH_2CH_2OCCl{=}CCl_2$, где R = CH_3 (II); R = C_2H_5 (III); R = C_4H_9 (IV). Добавление $(CH_3COO)_2Hg$ (РЖХим, 1955, 7564), или гидрохинона не увеличило выход II—IV. Побочно образуются высококипящие масла с меньшим содержанием Cl. II, III, IV неустойчивы, частично разлагаются при перегонке (3 *мм*), в присутствии влаги и O_2 постепенно превращаются в $(COOH)_2$, $RO(CH_2)_2Cl$ и HCl; в токе сухого O_2 при 90° дают $COCl_2$; в отсутствие O_2 вода действует при т-ре >90°. III присоединяет HCl-газ (~20°, 40 час.), образуя, по-видимому, смесь изомеров: $C_2H_5O(CH_2)_2OCCl_2CHCl_2$ и $C_2H_5OCH_2CH_2OCHClCCl_3$, т. кип. смеси 114—115°/8 *мм*. При омылении смеси 90%-ной CH_3COOH получен $C_2H_5OCH_2CH_2OOCCHCl_2$, т. кип. 95—96°/8 *мм*. 11 *г* Na кипятят с 60 *г* $CH_3O(CH_2)_2OH$ в 100 *мл* толуола, добавляют к теплому р-ру 83 *г* I, нагревают 2,5 часа, NaCl отделяют, промывают водой, выход II 19—22 *г*, т. кип. 101°/20 *мм*. Аналогично получены III, т. кип. 101—103°/11 *мм* и IV, т. кип. 125—127°/13 *мм*. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 47991.

Г. Курбский

806. Хлорирование некоторых эфиров. Бёме, Дёррис (Über die Chlorierung einiger Äther. Böhme Horst, Dörries Alexander), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 723—730 (нем.)

Изучалось хлорирование метилбензилового (I), хлорметилметилового (II), симметричного дихлордиметилового (III), хлорметилэтилового (IV) и хлорметилбензилового (V) эфиров эквимолярным кол-вом Cl_2, в присутствии перекиси бензоила (VI) на свету в р-ре CCl_4 или SO_2Cl_2. Строение продуктов хлорирования доказано гидролизом и р-цией с алкоголятами натрия. 24,4 *г* I в 60 *мл* CCl_4 при ~20° и облучении лампой в 500 *вт* смешивали с р-ром 14 *г* Cl_2 в 160 *мл* CCl_4. Получена смесь α-хлорбензилметилового эфира (VII) (73—77%) и V (23—27%), выход 55%, т. кип. 94—95°/12 *мм*. Гидролизом VII получены C_6H_5CHO, CH_3OH и HCl, из V — $C_6H_5CH_2OH$, CH_2O и HCl. Взаимодействием CH_3ONa и VII синтезирован бензальдегиддиметилацеталь, из V — формальдегидметилбензилацеталь. В смесь 17,5 *г* II и 27 *г* SO_2Cl_2 добавляли немного VI и осторожно нагревали до 100°, получена смесь III (63—65%) и асимметричного дихлордиметилового эфира (VIII) (35—37%), выход 51%, т. кип. 94—96°/755 *мм*. При гидролизе III получены CH_2O и HCl, из VIII — HCOOH и CH_3OH. III действием C_3H_7ONa (IX) превращен в *бис*-пропилоксиметиловый эфир, VIII в этих условиях дает метилдипропилортоформиат. Хлорированием III в CCl_4 получен хлорметилдихлорметиловый эфир, выход 51%, т. кип. 129—130°/750 *мм* (при его гидролизе получены CH_2O, HCOOH и HCl); из IV в SO_2Cl_2 — хлорметил-α-хлорэтиловый эфир (X), выход 53%, т. кип. 107—108°/752 *мм* (при гидролизе получены CH_2O, CH_3CHO и HCl). При взаимодействии IX и X получен $CH_3CH(OC_3H_7)(OCH_2OC_3H_7)$, выход 63%, т. кип. 66—67°/11 *мм*. Хлорированием V в CCl_4 при 120° синтезирован хлорметил-α-хлорбензиловый эфир, выход 51%, т. кип. 107—108°/11 *мм*, гидролизом последнего получены C_6H_5CHO, HCHO и HCl, действием CH_3ONa — $C_6H_5CH(OCH_3)(OCH_2OCH_3)$, выход 61%, т. кип. 106°/11 *мм*.

К. Пузицкий

807. Синтез некоторых диметоксиалканов с длинной цепью. Фриц-Брини, Амед (Synthèse de quelques diméthoxyalcanes à longue chaîne. Fritz-Brini Mathilde, m-me, Hamaide Noël), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 24, 2842—2843 (франц.)

На примере $CH_3O(CH_2)_{34}OCH_3$ (I) и $CH_3O(CH_2)_{36}OCH_3$ (II) разработан метод синтеза ω-диметоксиалканов с длинной цепью. Восстановительной конденсацией $CH_3O(CH_2)_{10}COOC_2H_5$ с металлич. Na получают $CH_3O(CH_2)_{10}COCHOH(CH_2)_{10}OCH_3$ (III), выход 53%, т. пл.

60° (из CH_3OH). **III** получен в смеси с $CH_3O(CH_2)COCO$-$(CH_2)_{10}OCH_3$, т. пл. 66—67°; оксим, т. пл. 96—97°; смесь разделяют фракционной кристаллизацией из CH_3OH. Восстановлением **III** по Клеменсену получают $CH_3O(CH_2)_{22}OCH_3$, выход 95%, т. пл. 53°, который через дибромид превращают в $NC(CH_2)_{22}CN$ **(IV)**. Конденсацией **IV** соответственно с $CH_3O(CH_2)_5MgBr$ и $CH_3O(CH_2)_6MgBr$ получают $CH_3O(CH_2)_5CO(CH_2)_{22}CO$-$(CH_2)_5OCH_3$, выход 42%, т. пл. 100° (из бал.), очищен хроматографией на Al_2O_3; диоксим, т. пл. 69°, и $CH_3O(CH_2)_6CO(CH_2)_{22}CO(CH_2)_6OCH_3$, выход 39%, т. пл. 101°; диоксим, т. пл. 72°, которые восстанавливают по Клеменсену. Приведены в-во, выход в%, т. пл. в °С:, **I**, 75, 75; **II**, 72, 78. Б. Мерков

808. **Химия кетена.** **Ивакура** (ケテンの化學. 岩倉義男), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 4, 159—166 (япон.) Обзор. Библ. 36 назв. И. Ц.

809. **Присоединение тиоуксусной кислоты к этинилкарбинолам и превращение аддуктов в альдоли и αβ-ненасыщенные альдегиды.** **Бейдер** (The addition of thiolacetic acid to ethynylcarbinols and the conversion of the adducts into aldols and αβ-unsaturated aldehydes. Bader Henry), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 116—121 (англ.)

Изучалась р-ция CH_3COSH **(I)** с этинилкарбинолами в различных условиях. К 0,1 моля $C_3H_7CH(OH)C\equiv$ $\equiv CH$ **(II)** добавляют за 50 мин. 0,1 моля **I** при охлаждении льдом + NaCl, нагревают 1 час (100°) (метод А), получают $C_3H_7CH(OH)CH=CHSCOCH_3$ **(III)** и $C_3H_7CH(OH)$-$CH(SCOCH_3)CH_2SCOCH_3$ **(IV)**, (приведены выход, т. кип., $n^{16}D, \lambda_{макс}$ в А и $\varepsilon_{макс}$ соответственно): 34,5%, 76°/5·10^{-4} *мм*, 1,5050, 2510, 8000; и 4%, 80°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,5208, 2280, 7500. **III** и **IV** получают также при быстром смешении **I** и **II** (по 0,2 моля) с последующим кипячением (2 часа) (метод Б); при добавлении к смеси 0,05 моля **II** и 0,00025 моля аскаридола **(V)** при 0° за 10 мин. смеси 0,05 моля **I** с 0,00025 моля **V** и последующей выдержкой при ∼ 20° 26 час. (метод В); добавляя 3,8 *г*. **I** в 30 *мл* эфира за 20 мин. к 4,9 *г* **II** (охлаждение водой) при облучении УФ-лучами, которое продолжают еще 3 часа (метод Г); в аналогичных условиях, но без эфира с последующим кипячением (7,5 часа, УФ-лучи); выходы **III** и **IV** в % соответственно: Б, 23, 14,5; В, 67, 0,51; Г, 0,6, 22,5. К р-ру ацетата семикарбазида **(VI)** из 1,2 *г* хлоргидрата (ХГ) в 6,5 *мл* 80%-ного спирта добавляют 0,87 *г* **III**, нагревают до 50°, выдерживают 30 час. при ∼20°, упаривают в вакууме, добавляют 2 *мл* эфира, извлекают горячим $CHCl_3$, выход семикарбазона (СК) $C_3H_7CH(OH)CH_2$-CHO 60%, разл. при 149° (из сп.). 2,9 *г* **III** в 40 *мл* абс. C_6H_6 встряхивают 19 час. при 20° с 3,5 *г* P_2O_5 в атмосфере N_2, добавляют воду, получают $C_2H_5CH=$ $=CHCH=CHSCOCH_3$ **(VII)**, выход 30%, т. кип. 66°/10^{-3} *мм*, $n^{28,5}D$ 1,5330. 0,31 *г* **VII**, 0,2 *г* $COCH=CHCOO$ и 0,5 *мл* C_6H_6 кипятят 15 мин., оставляют на 3 дня при 0°, получают 0,06 *г* аддукта **(VIII)**, т. пл. 113° (из водн. сп.). 0,78 *г* **VII** и р-р **VI** (из 1,2 *г* ХГ) в 13 *мл* 90%-ного спирта (20 мин., ∼ 20°), дают СК $C_3H_7CH=CHCHO$, выход 20%, т. пл. 174° (из водн. сп.; 1 : 1). Из 0,1 моля **I** в 20 *мл* эфира и 0,1 моля $C_6H_5CH(OH)C\equiv$ $\equiv CH$ (метод Г, затем оставляют на 7 дней при 20°) получают $C_6H_5CH(OH)CH=$ $=CHSCOCH_3$ **(IX)** и $C_6H_5CHOHCH(SCOCH_3)CH_2SCOCH_3$ **(X)**, выход, т. кип. /10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ соответственно: 23,8%, 115°, 1,5730 и 10,7%, 123—128°, 1,5857—1,5904; при р-ции по методам А, Б и В выходы **IX** и **X** в % соответственно: 3,5; 17,0; 6,18. 1,04 *г* **IX** и **VI** (из 1,2 *г* ХГ) в 7 *мл* 85%-ного спирта (сутки при 20°) дают СК коричного альдегида, выход 40%. Из **I** и 1-этинилциклогексанола получают (метод В, 2 дня при 20°) $CH_2(CH_2)_4C(OH)CH(SCOCH_3)$-$CH_2SCOCH_3$ (неочищ.), выход 4%, т. кип. 95°/5·10^{-3} *мм*, $n^{18}D$ 1,5460 и смесь $CH_2(CH_2)_4C(OH)CH=CHSCOCH_3$ **(XI)** с $CH_2(CH_2)_3CH=CCH=CHSCOCH_3$ **(XII)**, т. кип. 95—122°/10^{-4} *мм*, $n^{22}D$ 1,5328—1,5390 (для смеси). 16,15 *г* смеси **XI** с **XII** нагревают 2 часа при 95°/15 *мм* с 16 *г* безводн. $(COOH)_2$, добавляют воду, извлекают петр. эфиром, получают 8,6 *г* смеси изомеров **XII**, т. кип. 85—89°/5·10^{-3} *мм*, $n^{17}D$ 1,5700, из которой выделяют 5,5 *г* кристаллич. формы, т. пл. 35,5—36,5° (из петр. эф. при —30°) и масло, т. кип. 85°/0,05 *мм*, $n^{19}D$ 1,5575. Смесь изомеров **XII** получают также при перегонке смеси **XI** и **XII**. Из 0,91 *г* кристаллич. **XII** и 0,49 *г* $COCH=CHCOO$ (кипятят 15 мин. с 0,5 *мл* C_6H_6, выдерживают сутки при 0°, извлекают горячим циклогексаном, выдерживают 12 час. при 0°) получают аддукт **(XIII)**, выход 32%, т. пл. 103—103,5°. 0,91 *г* **XII** кипятят 2,5 часа со спирт. р-ром **VI** (из 1,2 *г* ХГ), добавляют воду, получают смесь СК циклогексенил- и циклогексилиденуксусного альдегидов, 60 и 40% соответственно (определяют спектроскопически). К смеси 0,2 моля $CH_3CH(OH)CH_2C\equiv CH$ и 0,002 моля **V** быстро добавляют 0,2 моля **I**, кипятят 3 часа, выход $CH_3CH(OH)CH_2$-$CH=CHSCOCH_3$ **(XIV)** 60%, т. кип. 76°/5·10^{-4} *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5158; в тех же условиях, но без **V** получают 44% **XIV**. К 15,9 *г* **XIV** в 9,2 *мл* пиридина добавляют при охлаждении 9,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают 60 час. при 20°, добавляют по 100 *мл* воды и эфира, выход $CH_3CH(OCOCH_3)CH_2CH=CHSCOCH_3$ **(XV)** 93%, т. кип. 83°/0,05 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4910. 0,005 моля **XV** кипятят 13 час с р-ром **VI** (из 1,2 *г* ХГ) в 13 *мл* 90%-ного спирта, выход СК $CH_3CH(OCOCH_3)CH_2CH_2CHO$ 28%, т. пл. 86,5° (из петр. эф. при 0°). Из **I** и $CH_3CH=CHCH(OH)C\equiv$ $\equiv CH$ (по 0,1 моля) получают $CH_3CH(SCOCH_3)CH_2CH$-$(OH)C\equiv CH$ и $CH_3CH=CHCH(OH)CH(SCOCH_3)CH_2$-$SCOCH_3$, выходы в % по методам А, В и Г, т. кип./10^{-4} *мм*, $n^{20,5}D$ соответственно: 6, 25, 12, 67°, 1,5007, и 6, 11, 13,5, 100°, $n^{23,5}D$ 1,5407. Приведены максимумы поглощения **VII—X**, **XII—XV** и других в-в. Т. Амбруш

810. **О продуктах конденсации изомасляного альдегида с ацетоном.** **Хейльман, Годмари, Арно** (Sur les produits de condensation de l'isobutanal avec l'acétone. Heilmann René, Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 2008—2010 (франц.)

Структура *транс*-изобутилиденацетона (**I**, семикарбазон (СК), т. пл. 126°), описанного ранее (Eccott, Linstead, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **132**, 905), подтверждена исследованием его ИК- и УФ-спектров и синтезом **I** из хлорангидрида *транс*-изогексеновой к-ты и CH_3ZnJ. Исследованием ИК- и УФ-спектров показано, что образующийся при дегидратации 5-метилгексанол-4-она-2 **(II)** изомерный **I** кетон, которому ранее было приписано строение *цис*-изомера **I**, представляет собой 5-метилгексен-4-он-2 **(III)**. Конденсацией $(CH_3)_2CHCHO$ с $(CH_3)_2CO$ получен **II** (выход 50%, т. кип. 83—84°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4388), дегидратированный в присутствии J_2 в смесь (выход 75%, т. кип. 46—49°/12 *мм*) 20% **I** и 80% **III** (т. кип. 76°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4385; динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 82,5°; СК, т. пл. 158°). Конденсация $(CH_3)_2CHCHO$ и $(CH_3)_2CO$ в более жестких условиях приводит к смеси (выход 22%) 95% **I** (т. кип. 77,8°/51 *мм*, $n^{20}D$ 1,4423; ДНФ, т. пл. 170,5°; СК, т. пл. 127°) и 5% **III**. **I** и **III** разделялись фракционированием на колонке

Подбильняка. Приведены кривые ИК-спектров **I** и **III**.
Н. Герштейн

811. Синтез карбоновых кислот из ненасыщенных соединений, окиси углерода и воды в присутствии растворителей. Эрколи (Sintesi di acidi carbossilici per reazione fra composti non saturi, ossido di carbonio ed acqua in presenza di solventi. Ercoli Raffaele), Chimica e industria, 1955, **37**, № 13, 1029—1032 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Изучены условия синтеза карбоновых к-т из олефинов, CO и воды в р-ре ацетона или диоксана в присутствии $CO_2(CO)_8$ (**I**). Применение р-рителей снижает т-ру р-ции до 120—125° и давление до 100—300 *ат*. Выход к-т 80—90%. В сравнимых условиях олефины легче реагируют с CO и H_2O, чем с CO и CH_3OH. Возрастание разветвленности олефина затрудняет р-цию. Побочные продукты — альдегиды, образующиеся в результате гидроформилирования олефина. В качающийся автоклав из нержавеющей стали, емкостью 457 *мл*, наполненный CO, загружают 5 *г* **I**, 54 *г* воды, 0,5 моля циклогексена (**II**), 77 *г* ацетона и подают CO до 128 *ат*. При 165° давление повышается до 197 *ат*. Через 185 мин. давление спадает до 132 *ат*. Отгоняют непрореагировавшие **II**, ацетон и воду, с парами которой отгоняется немного $C_6H_{11}CHO$. Перегонкой остатка в вакууме выделяют $C_6H_{11}COOH$ (**III**) (часть к-ты выделяют из Co-соли действием HCl). Выход **III** 89% (определен титрованием щелочью). Перечисляются исходное в-во (моли), вода в молях, ацетон в *г*, **I** в *г*, т-ра в °C, давление в *ат*, время в мин., продукт р-ции, % превращения олефина: гексен-1 (**IV**) (0,5), 2, 121,5, 150, 130—110, 150, изомерные гептановые к-ты, 88; 2-этилгексен-1 (**V**), (0,5), 1,5, 77,5, 165, 165—112, C_9-к-ты,57; кротоновая к-та (0,5), 2,40, 2,5, 150, 200—170, 240, глутаровая и метилянтарная к-ты, 52; ундециленовая к-та (0,11), 0,66, 57, 1,5, 145, 210—200, 60, додекандиовая к-та, 76. 73 *г* пропилена, 7 *г* **I**, 360 *г* диоксана, 100 *г* воды при 125° и 320—200 *ат* за 540 мин. дают масляную к-ту с выходом 90%. Р-ция с CH_3OH проводится при соотношениях: 2,1—2,5 *моля/л* олефина, 7,5—8,5 *моля/л* воды, 16,5—18,5 *моля/л* CH_3OH, 0,07 *моля/л* **I**. Образуются метиловые эфиры соответствующих к-т. Перечисляются олефин, т-ра в°C, время в мин., % превращения олефина: **II**, 165, 120, 33; **IV**, 165, 180, 61; **V**, 165, 380, 20.
Г. Курбский

812. Новый синтез щавелевой кислоты. Хассельстром, Генри (New synthesis of oxalic acid. Hasselstrom Torsten, Henry Malcolm C.), Science, 1956, **123**, № 3206, 1038—1039 (англ.)

При облучении водн. р-ров NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, а также $(NH_4)_2CO_3$ (~20°) β- или γ-лучами образуется щавелевая к-та (**I**). Получить **I** облучением Na_2CO_3 не удалось. Образование **I** из $(NH_4)_2CO_3$ объясняется постоянным присутствием в используемом р-ре $(NH_4)_2CO_3$ примесей NH_4HCO_3 и NH_3. Облучение образцов проводят в полиэтиленовых мешочках (емкость ≈250 *мл*, толщина ⩽6 *мм*) или в стеклянных сосудах с помощью электронного ускорителя в 2 *Мэв*. Доза одного облучения 2,10 *Мфэр* (1 *Мфэр* эквивалентен $52{,}4\cdot10^{18}$ *эв*), общая доза радиации 2,10—52,5 *Мфэр*. Приведены кривые зависимости выходов **I** (до 4%) от дозы радиации и конц-ий применяемых растворов.
О. Нефёдов

813. Гексадецин-2-овая кислота. Сунко, Вуянович (2-hexadecynoic acid. Sunko D. E., Vujanovic N.), Arhiv. kemiju, 1955, **27**, № 4, 217—218 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Раствор $C_{12}H_{25}MgBr$ (из 0,315 моля $C_{12}H_{25}Br$) в эфире прибавляют к 0,3 моля $CH_2{=}CBrCH_2Br$, кипятят 4 часа, разлагают разб. HCl. Выход 2-бромпентадецена-1 (**I**) 35%, т. кип. 92°/0,15 *мм*, nD 1,4690. К взвеси NH_2Na (из 8,8 *г* Na) в 270 *мл* ксилола прибавляют (1 час, 140°) 39 *г* **I**, кипятят 10 час., добавляют лед и конц. HCl, извлекают пентадецин-1 (**II**) эфиром, выход 49,1%, т. кип. 88°/0,25 *мм*, $n^{22}D$ 1,4545. 13,8 *г* **II** в 70 *мл* эфира прибавляют к CH_3MgJ в эфире, кипятят 17 час. и насыщают CO_2. Выход гексадецин-2-овой к-ты (**III**) 13,2%, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). **III** очищают, осаждая из ацетонового р-ра в виде K-соли 5 н. р-ром KOH/CH_3OH с последующим выделением разб. HCl.
Г. Кондратьева

814. Квази-рацемические соединения оптически активных изомеров положения метилзамещ. карбоновых кислот с длинной цепью. Хальгрен (Quasi-racemic compounds between optically active positional isomers of methyl-substituted long-chain carboxylic acids. Hallgren Bo), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 4, 389—396 (англ.)

Синтезирована (+)-9D-метилоктадекановая к-та (**I**). Найдено, что **I** образует с (+)-10L-метилоктадекановой к-той (**II**) квази-рацемич. соединение (на основании изучения зависимости т-ры плавления смеси **I** и **II** от ее процентного состава). Смесь D-форм обеих к-т образует лишь низкоплавкую эвтектику. Смесь 0,8 *г* Na в 300 *мл* CH_3OH, 0,626 моля $CH_3(CH_2)_7COOH$ (**III**) и 10 *г* (+)-D-$HOOCCH_2CH(CH_3)CH_2COOCH_3$ (**IV**) подвергают электролизу (Pt-электроды, 7—10 *а*, ~40 мин.) до pH 7, добавление **III** и **IV** и электролиз повторяют еще 4 раза, восполняя и потери CH_3OH; смесь выливают в воду, извлекают эфиром, фракцию 86—88°/0,25—0,30 *мм* гидролизуют кипячением (3 часа) с 35 *г* KOH в 70 *мл* воды и 200 *мл* 99,5%-ного спирта, разбавляют водой, извлекают эфиром, водн. слой подкисляют HCl (к-той), извлекают эфиром, вытяжку упаривают, остаток выдерживают в 200 *мл* петр. эфира ~12 час. при —15°; упариванием р-ра получают (+)-3D-метилдодекановую к-ту (**V**), выход 18,4 *г*, т. кип. 135—137°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4405, $d_4^{24,5}$ 0,8848, $[\alpha]^{24,5}D+4{,}78°$. Смесь 0,4 *г* Na в 250 *мл* CH_3OH, 0,082 моля $HOOC(CH_2)_6COOCH_3$ и 0,082 моля **V** подвергают электролизу (45 мин., 4—9,5 *а*) добавляют 300 *мл* воды, извлекают эфиром, упаривают, гидролизуют, как выше, выдерживают 3 часа с 200 *мл* петр. эфира при ~20°, фильтруют, фракцию 140—179°/0,6—0,8 *мм* выдерживают несколько часов в петр. эфире при —20°, фильтруют, из р-ра получают **I**, выход 4,47 *г*, т. пл. 12,5—12,9°, $n^{25}D$ 1,4511, d_4^{24} 0,8733, $[\alpha]^{21}D+0{,}05°$; амид, т. пл. 65,5—65,9°, (из эф.), $[\alpha]^{24}D+0{,}07$; гидролизом амида получают **I** с т. пл. 16,4—16,7°, что объясняется диморфизмом **I** и подтверждается исследованием диффракции рентгеновских лучей. Аналогично, исходя из DL-**V**, получают DL-**I**, т. пл. 38,7—39,2°; амид, т. пл. 69,9—70,1° и 61,3—61,5°. При синтезе **I** образуется также 2,45 *г* (—)-10L, 13D-диметилдокозана, т. кип. 156°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4459, d_4^{25} 0,7971, $[\alpha]^{25,8}D-0{,}98$.
Т. Амбруш

815. Синтез линоленовой кислоты. Нигам, Уидон (Synthesis of linolenic acid. Nigam S. S., Weedon B. C. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1555 (англ.)

Структура $CH_3(CH_2CH{=}CH)_3(CH_2)_7COOH$ (**I**) линоленовой к-ты подтверждена синтезом гексабромида **I**—9,10,12,13,15,16-гексабромстеариновой к-ты (**II**). 1-бромпентин -2 конденсируют с $\overline{O(CH_2)_4CHOCH_2}C{\equiv}{\equiv}CMgX$ в тетрагидрофуране в присутствии Cu_2Cl_2 и неочищ. продукт р-ции обрабатывают кипящим р-ром *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в спирте; выход октадиин-2,5-ола-1 (**III**) 50%; α-нафтилуретан, т. пл. 126°. Из **III** и PBr_3 получают с выходом 60% 1-бромоктадиин-2,5, который при р-ции с $\overline{OCH_2CH_2OCH}(CH_2)_7C{\equiv}CMgX$ (катализатор Cu_2Cl_2) дает этиленацеталь октадекатриин-9,12,

15-аля (IV; V — альдегид), выход 33%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 102°. IV гидрируют в соответствующий *цис, цис, цис*-триен, последний бромируют, гидролизуют и окисляют. Кристаллизацией полученной смеси бромзамещ. к-т выделяют II, выход 16%, т. пл. 180—181°. Метиловый эфир, т. пл. 157—158°. Для получения исходного $OCH_2CH_2OCH(CH_2)_7C{\equiv}CH$ децин-9-овую к-ту превращают в ее N-метиланилид (выход 75%), который восстанавливают $LiAlH_4$ в V.

Г. Кондратьева

816. Элаидирование олеиновой кислоты этилнитритом. Ранков, Попов (Elaidinierung von Ölsäure mittels Äthylnitrit. Rankoff G., Popoff A.), Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 2, 37—40 (нем.; рез. русс.)

Предлагается метод превращения олеиновой к-ты (I) в элаидиновую (II) под действием этилнитрита (III). Р-ция с небольшими кол-вами I происходит медленно и выход II мал. Кол-во продуктов присоединения значительно меньше (1,4—16%), чем при проведении р-ции с HNO_2 или окислами азота (3,9—67,3%). I растворяют в двойном кол-ве спирта, прибавляют 10% III (считая на I); чистого или в спирт. р-ре, оставляют на 24 часа при 0°. Выход III 50—55% (из сп.), т. пл. 44,4°, иодное число 89,5.

И. Мильштейн

817. Элаидирование рицинолеиновой кислоты селеном. Ранков, Иовчев (Elaidinierung von Ricinolsäure mittels Selen. Rankoff G., Jovtscheff A.), Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 2, 41—44 (нем.; рез. русс.)

50 *г* рицинолеиновой к-ты нагревают с 0,25 *г* Se 3 часа, при 220—230° в токе CO_2 Se отделяют и из полученной некристаллизующейся смеси выделяют рицинэлаидиновую к-ту, выход 24,5—31,1%; т. пл. 50,5—51°, $n^{70}D$ 1,4541.

И. Мильштейн

818. Конфигурация 9,10-диоксистеариновой кислоты. Генслер, Шлейн (Configuration of 9,10-dihydroxystearic acid. Gensler Walter J., Schlein Herbert N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 169—172 (англ.)

Расщеплением с помощью бруцина доказано, что 9,10-диоксиоктадекановая к-та (I) с т. пл. 121—122° (РЖХим, 1956, 35795) является рацемич. формой. Попутно установлено, что I, выделенная из корковой пробки, не обладает оптич. активностью. С целью установления конфигурации 9,10-стеариновых к-т (II) (Swern D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1655) *рац*-I превращена в II по схеме: → моноэтиловый эфир I (III) → 9,10,18-триоксистеариновая к-та (IV) → 9,10-диокси-18-тозилоксистеариновая к-та (V) → 9,10-диокси-18-йодстеариновая к-та (VI) → II. Была получена II с т. пл. 94,5—95°. откуда следует, что «низкоплавкой» II действительно отвечает *транс*-конфигурация. Авторы высказывают сомнение, что триоксистеариновой к-те с т. пл. 104°, выделенной из корковой пробки (Zetsche F., Weber K., J. prakt. Chem., 1938, **150**, 140), отвечает строение III, так как *эритро*-III должна плавиться выше чем *трео*-форма. 0,003 моля бруцина и 0,0015 моля I в 50 *мл* абс. C_2H_5OH кипятят 1 час, упаривают до объема 15 *мл* и оставляют при 0° на 3 дня. Выпавшую соль промывают спиртом, сушат на воздухе; дробная кристаллизация как из спирта. так и из водн. спирта не удается. 3,6 *г* полученной соли и 10 *мл* абс. C_2H_5OH выдерживают 2 дня при 20°, с нерастворившейся частью повторяют ту же операцию до 8 раз; в остатке получают 1,3 *г* соли, т. пл. 118—119° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$—65° (0,103 *г* в 10 *мл* абс. сп.). 0,41 *г* соли, 50 *мл* H_2O и 1 *мл* конц. HCl оставляют при ~20°, добавляют еще 1 *мл* конц. HCl, извлекают эфиром; вытяжку промывают водой (до pH 5), выход I 88%, т. пл. 122—123° (из этилацетата), $[\alpha]^{26}D$ 4,6±0,4° (0,112 *г* в 5 *мл* сп.); монобензоильное производное, выход 86%, т. пл. 114—116° (из этилацетата), $[\alpha]^{26}D$ 8,6±0,6° (0,082 *г* в 5 *мл* сп.). 25 *мл* бензальдегида, 0,0015 моля *рац*-I и 1,5 *г* безводн. $CuSO_4$ встряхивают 10 дней, фильтруют, осадок промывают эфиром, отгоняют эфир и C_6H_5CHO (в вакууме), остаток растворяют в эфире (50 *мл*), промывают насыщ. р-ром $NaHSO_3$, затем 5%-ным NaOH, щел. р-р подкисляют (pH 2), извлекают эфиром; выход бензилиденового производного I 71%, т. пл. 87—88° (из этилацетата). 0,005 моля *трео*-I, 40 *мл* этилацетата, 0,6 *мл* абс. C_2H_5OH и 2 капли конц. H_2SO_4 кипятят 2 часа, р-ритель испаряют и остаток растворяют в эфире (100 *мл*). III извлекают насыщ. р-ром $Ca(OH)_2$ (7×30 *мл*), р-р подкисляют (100 *мл* 5%-ной HCl, перемешивание 3 часа); выход III 0,75 *г*, т. пл. 67—68° (из петр. эф.). Растворяют 0,02 *г-атома* Na в р-ре 0,0027 моля III в 50 *мл* абс. C_2H_5OH (40°), р-ритель испаряют током сухого N_2, остаток встряхивают с 75 *мл* эфира и 100 *мл* 5%-ной HCl, IV извлекают 5%-ным NaOH; подкисляют (pH 2), выход IV 78%, т. пл. 136—137° (из сп.-воды). I в условиях опыта не изменяется. Р-р 0,0015 моля IV и 0,0016 моля *п*-CH_3-$C_6H_4SO_2Cl$ в 25 *мл* пиридина выдерживают при 0° 18 час., р-ритель удаляют током N_2, остаток растворяют в эфире, промывают водой и эфир испаряют; выход V 81%, т. пл. 67—68° (из сп.+ этилацетат). 0,001 моля V и 0,01 моля KJ в 40 *мл* ацетона выдерживают при ~20° 3 дня, р-ритель испаряют, остаток (в эф.) промывают водой и 5%-ным $Na_2S_2O_3$; выход VI 0,45 *г* (неочищ.). 0,45 *г* неочищ. VI, 35 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *г* Zn-пыли и 5 *мл* конц. HCl нагревают на водяной бане (перемешивание) 2 часа, фильтруют, осадок промывают водой (50 *мл*) и эфиром (собирают отдельно), к фильтрату добавляют еще 50 *мл* воды и смесь экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют, получают II, выход 48%, т. пл. 94,5—95° (из этилацетата).

О. Охлобыстин

819. α-Метиленадипиновая кислота и некоторые родственные соединения. Оуэн, Пито (α-Methyleneadipic acid and some related compounds. Owen L. N., Peto A. G.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1146—1151 (англ.)

Циклодегидратация этилового эфира 1-ацетоксиметилциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (I) под действием конц. KOH приводит не к *цис*-циклопентандикарбоновой-1,3 к-те (Daltroff, Ann. Chim. (France), 1940, **14**, 207), а к α-метиленадипиновой к-те (II), идентичной с полученной ранее (РЖХим, 1956, 54333). Наличие двойной связи в II доказано гидрированием над Pd (поглощается 1 моль H_2,) р-цией водн. р-ра II с бромной водой и озонолизом (образуется формальдегид). Образование II протекает, по-видимому, по схеме I → $HOOC(CH_2)_3CH(COOC_2H_5)CH_2OCOCH_3$ → II (см. РЖХим, 1954, 12643). При аналогичном превращении этилового эфира 1-ацетоксиметилциклогексан-2-карбоновой к-ты (III) образуется не циклич. к-та (Hiong, Ann. Chim. (France), 1942, **17**, 269), а α-метиленпимелиновая к-та (IV). Восстановление метилового (V) или этилового (VI) эфира II с помощью $LiAlH_4$ дает 2-метиленгександиол-1,6 (VII), содержащий, возможно, примесь 2-метилгександиола-1,6 (VIII); VIII получается восстановлением ($LiAlH_4$) этилового эфира α-метиладипиновой к-ты (IX) (из VI гидрированием над Pd). Озонолиз VII приводит не к ожидаемому 1,6-диоксигексанон-2-диолу-1,6 (X), а к продукту интермолекулярной дегидратации двух молекул пиранозной формы X — *мезо*-1,7,10,15-тетраоксадиспиро-[5,2, 5,2]-гексадекану (XI); последний при нагревании с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) в H_2SO_4 дает 2,4-динитрофенилозазон X (XII), имеющий циклич. строение, судя по отсутствию OH-групп (ИК-спектр). Авторы отмечают, что соединения типа X вследствие отсутствия

большого числа OH-групп удобны для решения вопроса о строении озазонов сахаров. CH_3OH (+HCl) метилирует **XI** в тетрагидро-2-метокси-2-метоксиметилпиран (**XIII**). Кислый гидролиз **XIII** приводит к неоднородному продукту, дающему циклич. 2,4-динитрофенилгидразон (**XIV**), которому можно приписать одну из трех структур (*А*, *Б* или *В*, R = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$). С избытком ДНФГ образуется **XII**. **I** (Daltroff, см. выше), выход 68%, т. кип. 122—123°/0,4 *мм*, $n^{17}D$ 1,4542. 117 *г* **I** добавляют к р-ру 90 *г* NaOH в 900 *мл* 50%-ного спирта, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме и подкисляют 450 *мл* 17%-ной HCl. Осадок, выпадающий

$O(CH_2)_4C - CH_2O - C(CH_2)_4O$ (циклы; $\diagdown OCH_2 \diagup$) **XI**; $CH_2O(CH_2)_4C = NNHR$ (цикл) *А*

$O(CH_2)_4CN(NHR)CH_2$ (циклы) *Б*; $O(CH_2)_4CNHN(R)CH_2$ (циклы) *В*

при 0°, высушивают и **II** извлекают эфиром в экстракторе, выход 88%, т. пл. 128° (из воды). **V** (кипятят **II** с метанольным р-ром HCl), выход 96%, т. кип. 117°/8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4469. Нагревают 23,7 *г* **II**, 80 *мл* спирта, 250 *мл* CCl_4 и 1,5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, отгоняя воду, выход **VI** 28,1 *г*, т. кип. 94/0,2 *мм*, $n^{17}D$ 1,4436. Из **III** получают **IV** (Hiong, см. выше), т. пл. 87—88° (из бзл.). 6,6 *г* **VI** в 90 *мл* спирта гидрируют над 1 *г* 10%-ного Pd/C, выход **IX** 6,1 *г*, т. кип. 128—129°/14 *мм*, $n^{10}D$ 1,4270. 6,3 *г* **IX** восстанавливают 1,9 *г* $LiAlH_4$ в 38 *мл* эфира (кипячение 3 часа), после обычной обработки водн. слой экстрагируют 24 часа эфиром, остаток после отгонки эфира кипятят с 1 н. NaOH в 50%-ном спирте (30 *мл*) 4 часа, спирт отгоняют и **VIII** извлекают эфиром; выход 1,4 *г*, т. кип. 105—107°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4556; ди-α-нафтилуретан (3 часа при 100° в запаянной трубке), т. пл. 152° (из водн. сп.). 4 *г* **V** восстанавливают 1,2 *г* $LiAlH_4$ в 130 *мл* эфира (0°, 20 мин.+ 1 час, 20°), получают **VII**, выход 1,2 *г* (неочищ.), т. кип. 122°/0,4 *мм*, $n^{18}D$ 1,4749; ди-α-нафтилуретан, т. пл. 115—116° (из петр. эф.). Озонируют 3,9 *г* **VII** в 90 *мл* этилацетата при 0°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток нагревают (100°, 30 мин.) с 20 *мл* воды, 80 *мл* CH_3COOH и 10 *г* Zn-пыли, из фильтрата осаждают 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, остаток упаривают в вакууме досуха и экстрагируют эфиром в экстракторе. **XI** извлекают петр. эфиром, выход 0,3 *г*, т. пл. 161° (из CH_3OH). **XI** получают также, разлагая озонид гидрированием над Pd/C в этилацетате; остаток после удаления р-рителя обрабатывают водой и центрифугируют, выход **XI** 1,9 *г* из 8 *г* **VII**. Нагревают 36 *мг* **XI** с 24 *мл* спирт. ДНФГ (0,4 *г* ДНФГ и 4,5 *мл* H_2SO_4) 1 час при 100°, **XII** промывают разб. H_2SO_4, выход 84%, т. пл. 224—226° (из пиридина). 1,5 *г* **XI** кипятят в 10 *мл* 3%-ного метанольного HCl 17 час., нейтрализуют Ag_2CO_3, выход **XIII** 1,7 *г*, т. кип. 110°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4382. Нагревают (~100°) **XIII** с 2 н. HCl 1 час, добавляют водн. ДНФГ, получают **XIV**, т. пл. 164° (из диоксана). Приведены ИК- и УФ-спектры **XII** и **XIV**. О. Охлобыстин

820. Стереоизомеры α, α'-дибромпимелиновой кислоты. Шотте (The sterical isomers of α,α'-dibromopimelic acid. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, 9, № 5, 407—412 (англ.)

Выделены *мезо*-и *рац*-формы α, α'-дибромпимелиновой к-ты (**I**); из *рац*-**I** получены оптич. антиподы. **I** синтезируют бромированием $ClOC(CH_2)_5COCl$ с последующим гидролизом в горячей HCOOH; из р-ра после гидролиза получают за первые 1,5 дня фракцию **I** (а) с т. пл. 110—140° (выход 69,9%) и за последующие 7 дней (при охлаждении) фракцию **I** (б), выход 13%, т. пл. 70—85°. Фракцию а взбалтывают 2—3 мин. с $CHCl_3$, получая в осадке *мезо*-**I**, т. пл. 152—154° (из HCOOH). Маточный р-р в $CHCl_3$ упаривают досуха, объединяют с б, обрабатывают $CHCl_3$, фильтруют, упаривают, получают *рац*-**I**, т. пл. 95,5—97° (из толуола, затем из HCOOH по 3 раза), загрязненную примесью *мезо*-**I**; в одном опыте получена чистая *рац*-**I**. 0,0305 моля *рац*-**I** и 0,03 моля цинхонидина растворяют 200 *мл* горячего ацетона +20 *мл* воды, выдерживают неделю при 0°, полученную соль разлагают 4 н. H_2SO_4, выделяют (—)-**I**, т. пл. 59—61° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 56° (*с* 0,385; абс. сп.). Упариванием маточного ацетонового р-ра выделяют оставшуюся к-ту; ее и 0,023 моля бруцина растворяют в горячей смеси ацетона и воды (по 85 *мл*), через сутки при ~20° получают соль, разложение которой 4 н. H_2SO_4 ведет к (+)-**I**, т. пл. 60—61° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 57° (*с* 0,662; абс. сп.), +67° (*с* 0,342; лед. CH_3COOH), +98° (*с* 0,542; этилацетат). Т. Амбруш

821. Отщепление ацильной группы при действии диазометана. Бредерек, Зибер, Кампхенкель (Über Acylspaltungen mit Diazomethan. Bredereck Hellmut, Sieber Rolf, Kamphenkel Lore), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1169—1176 (нем.)

Исследовалось расщепление сложных эфиров (СЭ) под влиянием CH_2N_2. Р-ция легко идет в р-ре CH_3OH, труднее в C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH, не идет в *н*-C_3H_7OH и *н*-C_4H_9OH. Хорошему выходу способствует избыток спирта, ~25% теоретич. кол-ва CH_2N_2. Замена CH_2N_2 на CH_3CHN_2 снижает выход. Авторы предполагают, что вначале CH_3OH с CH_2N_2 образуют аддукт $[CH_3O]^-[CH_3N_2]^+$, причем его катион атакует СЭ, давая переходный комплексный ион, при расщеплении которого образуется метиловый эфир соответствующей к-ты, а спирт. остаток СЭ превращается в спирт либо в его метиловый эфир (за счет CH_2N_2). $CH_3(C_2H_5)C(C_6H_5)OCOCH_3$ не расщепляется из-за пространственных препятствий. Из 1-ацетилпиррола аналогично получен пиррол с выходом 90%, но $CH_3CONHCONH_2$, ацетанилид, $C_6H_5NHCOCH_2Cl$ и 1-ацетилпирролидин в этих условиях не отщепляют ацильной группы. К 10 *г* СЭ в 50 *мл* CH_3OH добавляют эфирный р-р CH_2N_2 (из 43 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)NO$) (РЖХим, 1955, 42923). Через 48 час. при ~20° испаряют р-рители и выделяют метиловый эфир соответствующей к-ты. Так проведено расщепление (здесь и ниже указан % расщепления): гликольдиацетата, 93; ацетина, 96; глицеринтристеарата, 60; сливочного масла, 100; бензилацетата, 65; β-фенилацетилглюкозы, 100; тетраацетил-α- метилглюкозида, 80; диизоамилтартрата, 70; бензоата глицерина, 40. СЭ фенолов расщепляли аналогично, но выделяли метиловые эфиры фенолов. Так были расщеплены ацетаты: фенола, 91; *о*-, *м*-, и *n*-крезола, 80; 1, 2, 4- и 1, 3, 5-ксиленола, 81; *о*-, 75, *м*-, 81, и *n*-хлорфенола, 95; 2-Br-4-Cl-$C_6H_3OCOCH_3$ 89; *о*-, 60, *м*-, 58, и *n*-нитрофенола, 40; α-, 86, и β-нафтола, 100, пирокатехина, 68; резорцина, 75; гидрохинона, 82; флороглюцина, 85. Последние 4 в-ва взяты в виде полных эфиров. Аналогично расщеплены фениловые эфиры к-т: C_2H_5COOH, 68; *н*-C_3H_7COOH, 70; *н*-C_4H_9COOH, 82; капроновой, 90; каприловой, 88, каприновой, 68; лауриновой, 65; бензойной, 60, и β-нафтиловый эфир бензойной к-ты, 25. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 6708. А. Кост.

822. О конденсации формальдегида со щавелевоуксусным эфиром в водно-кислой среде. Элкик (Sur la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique en milieu aqueux acide. Elkik Elias), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 9, 1188—1189 (франц.)

При взаимодействии CH_2O с $C_2H_5OOCCOCH_2COOC_2H_5$ (**I**) в кислой среде образуется моногидрат этилового эфира метилен-*бис*-щавелевоуксусной к-ты (**II**). К 1 *л* р-ра, содержащего 1 моль CH_3COOH и 2 моля CH_3COONa, прибавляют при −5° 1 моль CH_2O (35%-ного) и постепенно 1 моль **I**, через 24 часа осадок промывают водой,

эфиром, выход III 55% (из разб. сп.). См. РЖХим, 1956, 39484. Е. Караулова

823. Реакция дициандиамида с капроновой, изогептановой, стеариновой и азелаиновой кислотами. Дангян М. Т., Титанян С. Г. *(Դիցիանդիամիդի ռեակցիան կապրոնա-, իզոհեպտանա-, ստեարինա- և ազելաինաթթուների հետ Դանղյան Մ. Տ. և Տիտանյան Ս. Հ.), Երևանի Գիտական աշխատությունների ինստիտուտ, 1956, № 53, 27—32,* Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, 53, 27—32 (арм.; рез. русс.)

Показано, что при нагревании дициандиамида (I) с капроновой (II), изогептановой (III), азелаиновой (IV) и стеариновой (V) к-тами после перегонки полученных продуктов с P_2O_5 (VI) образуются соответствующие нитрилы по р-ции $4RCOOH + C_2H_4N_4 \rightarrow 4RCN + 4H_2O + 2CO_2$. При взаимодействии I с II и III в среде ксилола (VII) образуются соответствующие триазины $RCOOH + C_2H_4N_4 \rightarrow RCONHCONHC(NH_2) = NH \rightarrow RC = NC(NH_2) = NC(OH) = N + H_2O$. 18 *г* IV и 6 *г* мелкораздробленного I нагревают (200—210°, 1,5 часа), а затем перегоняют с 3 *г* VI. Фракцию 195—270° дважды промывают 2%-ным водн. NH_4OH, выход динитрила IV 76,92%, т. кип. 163—164°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, d_4^{20} 0,9288. 20 *г* II и 5 *г* I нагревают (200—210°, 1,5 часа), после охлаждения добавляют 4 *г* VI и перегоняют. Фракцию 155—190° нейтрализуют содой и нитрил II экстрагируют эфиром, выход 74,2%, т. кип. 156—160°, $n^{20}D$ 1,4070, d_4^{20} 0,8032. 20 *г* V и 4 *г* I нагревают (230—240°, 1,5 часа), после охлаждения добавляют 4 *г* VI и перегоняют, выход нитрила V 86,17% (после промывания водой), т. кип. 320°, т. пл. 41°. 10 *г* III и 4,3 *г* I нагревают (210—220°, 1,5 часа), продукт р-ции перегоняют с 2 *г* VI. Фракцию 165—190° нейтрализуют содой и нитрил III экстрагируют эфиром, выход 69,2%, т. кип. 170—172°. 20 *г* II и 16 *г* I в 40 *мл* VII нагревают 8 час., 2-амил-4-окси-6-амино-1,2,3-триазин (VIII) отфильтровывают горячим, выход 60,91%, т. пл. 204—205°. Для доказательства строения VIII окислялся HNO_3 (выделена валериановая к-та). Аналогично VIII из 10 *г* III и 7 *г* I в 40 *мл* VII получен 2-изогексил-4-окси-6-амино-1,2,3-триазин, выход 53,33%, т. пл. 258°. Л. Нахапетян

824. Физические свойства 8-ми нитропарафинов высокой чистоты. Тупс (Physical properties of eight high-purity nitroparaffins. Toops Emory E., Jr), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 304—306 (англ.)

Приведены константы соединений (чистота 99,82—99,99% по эбулиоскопич. и криоскопич. методам), полученных фракционированием синтетич. и продажных нитропарафинов (перечисляются в-во, т. кип. в °С/760 *мм*, т. заст. в °С, $n^{20}D$, $n^{25}D$, $n^{30}D$, d_4^{20}, d_4^{25}, d_4^{30}): нитрометан, 101,20, —28,55, 1,38188, 1,37964, 1,37738, 1,13816, 1,13128, 1,12439; нитроэтан, 114,07, —89,52, 1,39193, 1,38973, 1,38754, 1,05057, 1,04464, 1,03870: 1-нитропропан, 131,18, —103,99, 1,40160, 1,39956, 1,39755, 1,00144, 0,99609, 0,99073, 2-нитропропан, 120,25, —91,32, 1,39439, 1,39235, 1,39028, 0,98839, 0,98290, 0,97740; 1-нитробутан, 152,77, —81,23, 1,41019, 1,40801, 1,40593, 0,97374, 0,96848, 0,96352; 2-нитробутан, 139,5, —, 1,40407, 1,40189, 1,39979, 0,96535, 0,96036, 0,95536; 1-нитро-2-метилпропан, 141,72, —76,85°, 1,40642, 1,40436, 1,40232, 0,96349, 0,95848, 0,95347; 2-нитро-2-метилпропан, 127,16, 26,23, $n^{30}D$ 1,39715, $n^{35}D$ 1,39515, d_4^{30} 0,95028, d_4^{35} 0,94464. К. Пузицкий

825. Исследования по нитрованию. VII. Нитрование олефинов в паровой фазе: хлорнитрование. Бакман, Чапп (Nitration studies. VII. The vapor phase nitration of olefins: chloronitration. Bachman Bryant G., Chupp John P.), J. Organ Chem., 1956, 21, № 4, 465—467 (англ.)

Нитрование в паровой фазе пропилена (I) и бутена-1 (II) двуокисью азота (III) в присутствии хлора (IV) приводит к β-хлорнитроалканам — 1-хлор-2-нитропропану (V) и соответственно 1-хлор-2-нитробутану (VI) в качестве единственных нитропродуктов. Конкурирующим направлением р-ции является хлорирование с образованием 1,2-дихлорпропана (VII) и 1,2-дихлорбутана. При оптимальных условиях (260—275°; олефин, III и IV в отношении 7 : 1 : 1; время контакта 4—5 сек.) степень конверсии I 12%, II—9%. В жидкой фазе идет только хлорирование. Предложенный авторами радикальный механизм $RCH = CH_2 \xrightarrow{Cl^\bullet} R\dot{C}HCH_2Cl$; $RCH(NO_2)CH_2Cl \xleftarrow{NO_2} R\dot{C}HCH_2Cl \xrightarrow{Cl_2} RCHClCH_2Cl$ подтверждается отсутствием нитрования в случае добавок катализаторов хлорирования. Р-цию проводят по методике, аналогичной описанной ранее для парофазного нитрования (J. Organ. Chem., 1952, 17, 914), Продукты р-ции улавливают в ловушках, из которых одна охлаждается водой, а другая — твердым CO_2. После испарения непрореагировавшего олефина содержимое обеих ловушек перегоняют с паром. Напр., из 8,15 моля I, 1,11 моля III и 1,11 моля IV при 270° и времени контакта 3,2 сек. получают 45 *г* VII, т. кип. 40—45°/110 *мм*, $n^{20}D$ 1,4385, d_4^{28} 1,585, и 13 *г* V, т. кип. 89—91°/40 *мм*, $n^{21}D$ 1,4432, d_4^{22} 1,245. С антраниловой к-той V дает 2-(2′-нитро-1′-пропиламино)-бензойную к-ту (см. J. Organ. Chem., 1947, 12, 208), т. пл. 156°. VI, т. кип. 92—94°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4324, d^{30} 1,244; 2-(2′-нитро-1′-бутиламино)-бензойная к-та, т. пл. 140—141°. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 18666. О. Охлобыстин

826. Получение вторичных алифатических аминов из шиффовых оснований при помощи $LiAlH_4$. Соммерс, Аланд (The preparation of secondary aliphatic amines from Schiff bases using lithium aluminum hydride. Sommers Armiger H., Aaland Sharon E.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 484—485 (англ.)

Применение $LiAlH_4$ для восстановления оснований Шиффа в несимметричные алифатич. амины экспериментально проще и дает такой же выход, как каталитич. гидрирование или восстановление Na в спирте. К перемешиваемому р-ру 0,3 моля $LiAlH_4$ в 500 *мл* безводн. эфира в атмосфере N_2 добавляют за 1 час 0,3 моля альдимина, перемешивают 1 час, осторожно добавляют 23 *мл* воды, на другой день фильтруют, отгоняют эфир и разгоняют, получены (указан выход в %): $CH_3NHC_4H_{10}$, 55 (т. пл. α-$C_{10}H_7NHCSN(CH_3)C_4H_9$ 104°); $C_2H_5NHC_2H_7$, 46; $C_3H_7NHC_4H_9$, 79; *изо*-$C_4H_9NHC_3H_7$, 71; *изо*-$C_3H_7NHC_4H_9$, 72; *изо*-$C_3H_7NHC_4H_9$-*изо*, 78. Б. Мерков

827. Алленовые и ацетиленовые амины из винилацетилена. Энгелхардт (Allenic and acetylenic amines from vinylacetylene. Engelhardt V. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 107—109 (англ.)

Диметиламин (I) в воде присоединяется к винилацетилену (II) с образованием 1-диметиламинобутадиена-2,3 (III), который в присутствии избытка I или CH_3ONa перегруппировывается в диметиламинобутин-2 (IV). Р-цией II с CH_3NH_2 (V). $(C_2H_5)NH$ (VI), морфолином (VII) и *н*-$C_4H_9NH_2$ (VIII) получены соответствующие N-замещ. 2,3-бутадиениламины; строение их подтверждено ИК-спектрами и встречным синтезом III; $(C_5H_{11})_2NH$ и $C_6H_5NHCH_3$ не реагируют с II в указанных условиях. 3 моля 25%-ного водн. I помещали в автоклав при —70° в отсутствие O_2, добавляли 3 моля II, нагнетали N_2

(14,6 *am*), нагревали 10 час. при 100°, смесь насыщали K_2CO_3, экстрагировали эфиром **III**, выход 56%, т. кип. 106—107°, 58—60°/155 *мм*, $n^{25}D$ 1,4477; йодметилат, т. пл. 193—194°. В отсутствие воды выход **III** 1,8%. **III** получен также из **I** и 1-хлорбутадиена-2,3 (выход ~32%). Гидрирование **III** над Pd/C приводит к *н*-$C_4H_9N(CH_3)_2$, т. кип. 90°, $n^{25}D$ 1,3954; пикрат, т. пл. 97—98°. 2 моля **II** и 4 моля 25%-ного **I** нагревают 20 час. при 100°, получают 17 *г* **III** и 39 *г* **IV**, т. кип. 117°, $n^{25}D$ 1,4339. 0,51 моля **III** и 0,51 моля CH_3ONa в 97 *мл* абс. CH_3OH, под давлением N_2 (14,6 *am*), нагревают 8 час. при 105°, выделяют **IV**, выход 75%; йодметилат, т. пл. 164—165° (из сп.). **IV** получен также встречным синтезом, исходя из 2,3-дибромпропена (методику см. Parcell, Pollard, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2385). Р-цией 3 молей 40%-ного **V** с 3 молями **II** (10 час., 100°) аналогично **III** получают 30,8 *г* 1-метиламинобутадиен-2,3 (**IX**), т. кип. 105—106°, 59—59,5°/141 *мм*, $n^{25}D$ 1,4616, а из него — N-метил-N-(2,3-бутадиенил)-N′-фенилтиомочевину, т. пл. 62—63,5° (из сп.-воды). При нагревании 13,2 моля **II** с 12 молями 25%-ного **V** (14,6 *am*, 100°, 15 час.) образуется 80,9 *г* **IX** и 186 *г* $CH_3N(CH_2CH=\!=C=CH_2)_2$, т. кип. 70—71°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4988. Из 1,93 моля **VI** и 1,92 моля **II** в 260 *мл* воды (100°, 15 час.) получают 29 *г* 1-диэтиламинобутадиена-2,3, т. кип. 91—92°/147 *мм*, $n^{25}D$ 1,4505; йодметилат, т. пл. 109—110° (из ацетона). При нагревании 1,93 моля **VII** и 1,92 моля **II** в 260 *мл* воды (100°, 10 час.) образуется 72 *г* N-(2,3-бутадиенил)-морфолина, т. кип. 70,5—71,5°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4917, йодметилат, т. пл. 105—107° (из абс. сп.). Аналогично из **II** и **VIII** получено 5,9 *г* 1-*н*-бутиламинобутадиена-2,3, т. кип. 89—90°/33 *мм*, $n^{25}D$ 1,4582. А. Файнзильберг

828. Реакция некоторых аминов с цианистым водородом. Эриксон (Reactions of some amines with hydrogen cyanide. Erickson John G.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 11, 1569—1572 (англ.)

н-Бутиламин (**I**), диэтиламин (**II**) и пиперидин (**III**) медленно реагируют с HCN с образованием неустойчивых замещ. формамидинов CH(NH)NRR′ (ФА), гидролизуемых водой в стабильные формамиды; морфолин (**IV**) дает с HCN ди-4-морфолинацетонитрил $(CH_2CH_2OCH_2CH_2N)_2CHCN$ (**V**), по-видимому, также через образование ФА. К 0,5 моля HCN и 1 моля **I** (25 дней, ~20°) добавляют 0,5 моля воды, через 3 дня получают бутилформамид, выход 71%, т. кип. 62°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4424. К 2 молям **II** и 1,5 моля HCN через 11 дней добавляют 1,5 моля воды (13 дней), получают диэтилформамид, выход 46%, т. кип. 29°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4318. Из 0,5 моля **III** и 0,25 моля HCN (12 дней) + 0,25 моля воды (26 дней) образуется N-формилпиперидин, выход 90% (по HCN), т. кип. 111—112°/24,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4826. Из 0,5 моля HCN и 1 моля **IV** (2 недели) выход **V** 62%, т. пл. 123,5—124,5° (из *трет*-C_4H_9OH), при гидролизе дает HCN и **IV**. Все т-ры плавления исправлены. Б. Мерков

829. Об алифатических нитросоединениях. XIV. К изучению взаимодействия оснований Манниха с производными нитроуксусной кислоты. Дорнов, Мюллер (Zur Kenntnis der Umsetzungen von Mannich-Basen mit Nitroessigsäurederivaten. Über aliphatische Nitroverbindungen. XIV. Dornow Alfred, Müller Arno), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1023—1027 (нем.)

В продолжение предыдущих исследований (РЖХим, 1955, 11590) описано взаимодействие третичных оснований Манниха — диметиламинопропиофенона (**I**) и диэтиламинометилантипирина (**II**) с нитроацетанилидом (**III**), а также **II** с $NO_2CH_2COOC_2H_5$ (**IV**). **I** образует с **III** соль $[C_6H_5COCH_2CH_2NH(CH_3)_2]^+$ $CH(NO_2)CONHC_6H_5]^-$ (**V**), которая при обработке разб. к-той переходит снова в **III**, а при стоянии в маточном р-ре в течение нескольких дней — в соль анилида α-нитро-γ-бензоилмасляной к-ты (**VI**) и **I**. **V**, полученная р-цией диэтиламмониевой соли **III** с **I**, превращается в соль **I** и **VI** за 2 дня. Под действием HCl (к-ты) соль **I** и **VI** дает **VI**. При взаимодействии **II** и **III** образуется устойчивая соль. К-соль **III** и йодметилат **II** (**VII**) дают соль, которая легко превращается в анилид α-нитро-β-антипирилпропионовой к-ты (**VIII**). Соль **II** и **IV**, полученная из **VII** и **IV**, легко претерпевает превращение Манниха с образованием этилового эфира α-нитро-β-антипирилпропионовой к-ты (**IX**), идентифицированного в виде диэтиламмониевой и пиперидиниевой солей **IX** (соответственно **X** и **XI**). К 300 *мг* **III** в 90 *мл* абс. эфира приливают по каплям р-р 300 *мг* **I** в 10 *мл* эфира, выход **V** ~100%, т. пл. 98—99° (из CH_3OH-эф.). **V** растворяют в охлажд. до 0° разб. KOH и после обработки эфиром фильтруют, подкисляют разб. CH_3COOH, выпадает **III**. К р-ру 500 *мг* **III** в 10 *мл* абс. эфира и 3 *мл* абс. спирта добавляют 0,3 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (**XII**) и 500 *мг* **I** и оставляют стоять 2 дня (~20°), выход соли **I** и **VI** 44%, т. пл. 114—115° (из сп.). 300 *мг* соли **I** и **VI** в 3 *мл* CH_3OH обрабатывают 1,5 *мл* конц. HCl (5 мин., охлаждение), разбавляют 10 *мл* воды, эфиром извлекают **VI**, выход ~100%, т. пл. 104—106° (из 50%-ного сп.); из водн. р-ра выделяют **I** в виде пикрата, т. пл. 148—150°. Из 150 *мг* **VI** в CH_3OH и 100 *мг* **I** (~20°) снова образуется соль **I** и **VI**. Р-р 410 *мг* **II** в 30 *мл* абс. эфира приливают по каплям к 270 *мг* **III** в 90 *мл* теплого эфира, образуется соль **II** и **III**. К 3,25 *г* **III** в 20 *мл* воды осторожно добавляют ~1 *г* KOH, разбавляют ~100 *мл* воды и вносят 5 *г* **VII**, смесь кипятят ~10 час., выход **VIII** 82%, т. пл. 178—179° (разл.; из сп.). К р-ру 1,16 *г* **IV** в 25 *мл* абс. спирта прибавляют 3,6 *г* **VII** и смешивают с C_2H_5ONa (из 200 *мг* Na и 20 *мл* сп.), нагревают 3,5 часа, смесь упаривают в вакууме, добавляют **XII** и разбавляют водой, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют разб. CH_3COOH, экстрагируют эфиром, к вытяжке добавляют **XII**, выход **X** 48%, т. пл. 112° (из этилацетата). Водн. р-р **X** подкисляют разб. HCl, эфиром извлекают **IX** (масло). К р-ру **IX** в эфире приливают эфирный р-р пиперидина, при охлаждении выпадает **XI**, т. пл. 113—114° (из этилацетата). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3824. О. Нефёдов

830. Получение O-алкилгидроксиламинов. Тейлаккер, Эбке (Darstellung von O-Alkyl-hydroxylaminen. Theilacker W., Ebke K.), Angew. Chem., 1956, 68, № 8, 303 (нем.)

Описано два метода получения O-алкилгидроксиламинов $RONH_2$ (**I**). К р-ру 10 *г* $ClNH_2$ в 500 *мл* эфира прибавляют при 20° алкоголят Na (из 6 *г* Na и 250—300 *мл* соответствующего сп.), через 24 часа фильтруют, перегоняют, в дистиллат пропускают HCl (газ), NH_4Cl отделяют. Р-р снова насыщают HCl (газом), выпадает хлоргидрат **I** (R = C_3H_7, *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, *н*-C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2$). Хлоргидраты **I** (R = C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *втор*-C_4H_9, *втор*-C_8H_{17}, циклогексил) остаются в р-ре. После отделения осадка отгоняют от фильтрата 50 *мл* р-рителя, остаток упаривают. К алкоголяту Na (из 6 *г* Na и 250—300 *мл* сп.) добавляют 200 *мл* сухого диоксана, при 80° прибавляют 10 *г* $ClNH_2$ в 600 *мл* эфира, перемешивают 15 мин., далее обрабатывают, как описано выше. Применение алкоголята K понижает выход **I**. Сухой перегонкой смеси порошка NaOH и хлоргидрата **I** выделяют **I** — основания. Получены следующие **I** (перечисляются R, т-ра р-ции в °C, выход хлоргидрата **I** в %, т. пл. хлоргидрата **I** в °C, т. кип. **I** в °C): CH_3, 20, 32, 149—150 (возогнан), 50; C_2H_5, 20, 29, 125—126 (возогнан), 69; *н*-C_3H_7, 20, 38, 155—157 (возогнан), 90—91; *изо*-C_3H_7, 20, 38, 94—95 (возогнан), 79—80; *н*-C_4H_9, 20, 46, 159—160 (возогнан), 115; *изо*-C_4H_9, 20, 37, 129—130 (возогнан), 95—97; *втор*-C_4H_9, 80, 34,

68—70 (из тетрагидрофурана-эф., 1 : 12), 103—104; *трет*-C_4H_9, 80, 44, 149—150 (абс. эф.), 92—93; *н*-C_8H_{17}, 80, 26, 150 (из тетрагидрофурана-эф., 1 : 1), 200—203; *втор*-C_8H_{17}, 80, 26, 71—72 (очищен через основание), 189—192; $C_6H_5CH_2$, 80, 51, 225—230 (из абс. CH_3OH), 212—215; циклогексил, 80, 25, 175 (из толуола), 171—172.

И. Мильштейн

831. О получении нитрилов дизамещенных амидинов щавелевой кислоты. Гальяс-Новас, Морена-Кальве (Sobre la formacion de nitrilos de amidinas disustituidas del acido oxalico. Gallas Novas G., Morena Calvet M. de la), An. Real. soc. españolа fís. y quím., 1954, **B 50**, № 9—10, 741—746 (исп.; рез. англ.)

При действии $Hg(CN)_2$ на ди-*п*-метоксифенилтиомочевину (I) и ди-*п*-этоксифенилтиомочевину (II) проходит р-ция десульфирования (Laubenheimer, Ber., 1880, **13**, 2155) и образуются соответственно нитрил ди-(*п*-метоксифенил)-амидина щавелевой к-ты (III) и нитрил ди-(*п*-этоксифенил)-амидина щавелевой к-ты (IV). В случае N-(2,4-динитрофенил)-N,N′-дифенилтиомочевины (V), N,N′-(2,4-динитрофенил)-N,N′-дифенилтиомочевины (VI), диэтилтиомочевины (VII), этилентиомочевины и тиомочевины вместо десульфирования проходит образование комплексов $Hg(CN)_2$ с этими в-вами или р-ция совсем не идет. Гидролиз нитрила дифениламидина щавелевой к-ты (VIII), III и IV в водно-спирт., кислой или щел. средах при нагревании проходит как по нитрильной, так и по иминогруппе и приводит соответственно к анилину, *п*-анизидину, *п*-фенетидину. Гидролиз III, IV или VIII в абс. спирте током сухого HCl, с последующей обработкой водой промежуточно образующегося иминоэфира, приводит к этиловому эфиру дифениламидинощавелевой к-ты (IX). 9 *г* дифенилтиомочевины (X), 8 *г* 2,4-динитрохлорбензола кипятят в спирт. р-ре 8 час., фильтруют, упаривают, продукт перегоняют с паром, получают V, т. пл. 148—150° (из сп.), содержит следы 2,4-динитродифениламина. Аналогично получена VI (кипячение 3 часа в присутствии Na_2CO_3), выход 55%, т. пл. 198° (из толуола). Кипятят 18 *г* этилдитиокарбамата Pb и 33%-ный спирт. р-р этиламина. VII выделен после отгонки с паром извлечением дистиллата эфиром т. пл. 78° (из сп.). 10 *г* X и 11 *г* $Hg(CN)_2$ в 200 *мл* спирта кипятят 9—10 час., к фильтрату добавляют 0,3 *г* гидрохинона и оставляют на 12 час., получают VIII, т. пл. 139° (из сп. или бал.). К р-ру 10 *г* I в 500 *мл* кипящей спирто-ацетоновой смеси (3 : 1) добавляют 6,5 *г* $Hg(CN)_2$, кипятят 6 час., получают III, т. пл. 151,5—152° (из сп.). К р-ру 20 *г* II в 400 *мл* спирта добавляют эквивалентное кол-во $Hg(CN)_2$ и кипятят 6 час., получают 9,3 *г* IV, т. пл. 105° (из сп.). Через р-р 1 *г* VIII в 25 *мл* абс. спирта пропускают при охлаждении ток тщательно высушенного и охлажд. HCl (газ.), после растворения образующегося осадка хлоргидрата иминоэфира HCl (газ) пропускают еще 1 час, затем после выдержки при 0° р-р медленно выливают в тройное кол-во воды (т-ра не поднималась выше 40°), нагревают при 40° еще 30 мин., медленно нейтрализуют содой, получают IX, т. пл. 73° (из сп., с добавлением воды до помутнения).

Г. Карпов

832. Реакции формамидиндисульфида с аминами. Хейнс, Вальтер, Бебенбург (Reaktion von Formamidin-disulfid mit Aminen. Heyns K., Walter W., Bebenburg W. von), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 415 (нем.)

Формамидиндисульфид (I) разлагается в среде третичных аминов на тиомочевину, цианамид и серу. В случае применения вторичных аминов получают диаминосульфиды и небольшое кол-во диаминодисульфида. Первичные амины при р-ции с I дают смесь быстро разлагающихся азотсодержащих сернистых в-в. Со смесью серы, амина и пиридина вторичные амины дают неисследованный продукт; при добавлении в-в, связывающих H_2S (HgO, PbO, $(CH_3COO)_2Pb$), с хорошим выходом образуются диаминодисульфиды.

И. Мильштейн

833. Тиокарбаматы и родственные им соединения. X. Новая реакция тиоцианатов. Римшнейдер (Thiocarbamates and related compounds. X. A new reaction of thiocyanates. Riemschneider Randolph), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 844—847 (англ.)

Алкил- и арилтиоцианаты в присутствии H_2SO_4 реагируют со спиртами — *изо*-C_3H_7OH, *втор*-C_4H_9OH, *трет*-C_4H_9OH, а также с олефинами — циклогексанолом, изобутиленом (I) циклогексеном, камфеном (II) с образованием N-замещ. тиокарбаматов: $RSCN + R'OH \rightarrow RSCONHR'$ (A). CH_3OH и C_2H_5OH не вступают в эту р-цию. N-метилольные производные ариламидов реагируют с тиоцианатами по ур-нию: $RSCN + ArCONHCH_2OH \rightarrow RSCONHCH_2NHCOAr$ (Б). Строение N-замещ. тиокарбаматов доказано встречным синтезом из *S*-замещ. монотиохлоркарбонатов и первичных аминов (см. сообщение IX, РЖХим, 1954, 37618), а также гидролитич. расщеплением их под действием щелочи. Предложен ионный механизм р-ции тиоцианатов со спиртами (олефинами). Р-ция обратима, судя по тому, что при взаимодействии S-фенил-N-циклогексилмонотиокарбамата с 4-хлорфенилтиоцианатом образуется S-4-хлорфенил-N-циклогексилмонотиокарбамат. Трифенилкарбинол и 1,1-дифенилэтанол (III) с тиоцианатами не реагируют. 0,03 моля метилтиоцианата медленно прибавляют к 0,03 моля *изо*-C_3H_7OH в 25 *мл* конц. H_2SO_4 при —5°, смесь оставляют в закрытом сосуде при 0—5° на 6 час., затем выливают на лед, отделяют. S-метил-N-изопропилмонотиокарбамат, выход 18% (неочищ.), т. пл. 75° (из гексана). Аналогично получают (см. ур-ние A) тиокарбаматы общей ф-лы RSCONHR′ (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для перекристаллизации, где ГК — гексан): C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, 25, 60, ГК; *п*-$CH_3C_6H_4$, $CH(CH_3)_2$, 49,96—97, ГК-бал.; CH_3, $C(CH_3)_3$, 25, 88, ГК; C_2H_5, $C(CH_3)_3$, 13, 48, ГК; *н*-C_9H_{19}, $CH(CH_3)(C_2H_5)$, 98, 46, ГК; C_6H_5, $C(CH_3)_3$, 40, 115, ГК; *п*-$CH_3C_6H_4$, $C(CH_3)_3$, 6,117 (получен из 4,5 *г* *п*-толилтиоцианата, т. кип. 116°/10 *мм*, и 5,5 *г* I в 2,5 *мл* H_2SO_4 + 15 *мл* лед. CH_3COOH, 24 часа); CH_3, C_6H_{11}, 45, 113, ГК (получен так же, как и последующие девять соединений в присутствии 1 ч. лед. CH_3COOH и 4 ч. H_2SO_4, 20—24 часа); C_2H_5, C_6H_{11}, 60, 67, ГК; *н*-C_3H_7, C_6H_{11}, 67, 45, ГК; *н*-C_4H_9, C_6H_{11}, 66, 68, ГК; *н*-C_5H_{11}; C_6H_{11}, 80, 39, ГК; *н*-C_6H_{13}, C_6H_{11}, 41, 36, ГК; (5 час.); *н*-C_7H_{15}, C_6H_{11}, 88, 57, ГК; *н*-C_8H_{17}, C_6H_{11}, 87, 43, ГК; *н*-C_9H_{19}, C_6H_{11}, 88, 66, ГК; *н*-$C_{10}H_{21}$, 90, 59, ГК; C_6H_5, C_6H_{11}, 80, 114, ГК-бал; *п*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_{11}, 90, 125, ГК—бал; *п*-ClC_6H_4, C_6H_{11}, 98, 137, ГК-бал.; CH_3, $C_{11}H_{17}$ (изоборнил), 34, 80, ГК (получен так же, как и последующие семь соединений на основе II, претерпевающего перегруппировку и образующего тиоловые эфиры N-изоборнилмонотиокарбаминовой к-ты; р-цию проводят в присутствии эквивалентных кол-в H_2SO_4 и лед. CH_3COOH; 24 часа); C_2H_5, $C_{11}H_{17}$, 19, 91, ГК; *н*-C_4H_9, $C_{11}H_{17}$, 66, 36, ГК; *н*-C_5H_{11}, $C_{11}H_{17}$, 54, 36—37, ГК; C_5H_9 (циклопентил), $C_{11}H_{17}$, 76, 111, ГК; C_6H_5, $C_{11}H_{17}$, 85, 90, ГК; *п*-$CH_3C_6H_4$, $C_{11}H_{17}$, 48, 75, ГК; *п*-ClC_6H_4, $C_{11}H_{17}$, 51, 103, ГК. Р-цией соответствующих спиртов или олефинов с 1,4-дитиоцианатобутаном, 1,5-дитиоцианатопентаном и *п*-дитиоцианатобензолом получены N,N′-дизамещ. бистиокарбаматы общей ф-лы R′HNOCSRSCONHR′ (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C, в скобках — условия р-ции): —$(CH_2)_4$—, $CH(CH_3)_2$, 48, 166 (из сп.) (1 ч. лед. CH_3COOH, 4 ч. конц. H_2SO_4, 0°, 20—24 часа); —$(CH_2)_4$—, C_6H_{11}, 87, 174 (из сп.) (аналогично первому); —$(CH_2)_5$—, C_6H_{11}, 88, 138 (из сп.) (аналогично первому); —$(CH_2)_4$—,

$C_{11}H_{17}$, 60, 64 (из ГК) (эквивалентные кол-ва лед. CH_3COOH и H_2SO_4, 0°, 24 часа); $—C_6H_4—$, $C_{11}H_{17}$, 64, 173 (из ГК-бзл.) (аналогично предыдущему); $—C_6H_4—$, $CH(CH_3)_2$, 90, 203—204 (из сп.) (конц. H_2SO_4, 0°, 4—6 час.). Из N-метилолбензамида и тиоцианатов в присутствии конц. H_2SO_4 при 0° (4—6 час.) получают (см. ур-ние Б) соединения общей ф-лы $RSCONHCH_2NHCOC_6H_5$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): *н*-C_4H_9, 22, 161 (из сп.); C_5H_9, 25, 169 (из сп.); *н*-C_7H_{15}, 50, 150—151 (из сп.); *н*-$C_{10}H_{21}$, 46, 143 (из сп.). S-фенил-N-*трет*-бутилмонотиокарбамат при кипячении с 5%-ным NaOH гидролизуется, давая *трет*-бутиламин (выход 77%). S-*н*-бутил-N-циклогексилмонотиокарбамат с NaOH дает вместо ожидаемого циклогексиламина N, N'-дициклогексилмочевину, выход 86%. **III** не реагирует с бутилтиоцианатом в условиях, описанных выше; если к H_2SO_4 (1 ч.) добавить лед. CH_3COOH (4 ч.), то из **III** образуется 1,1,3,3-тетрафенилбутен-1, т. пл. 114°; в присутствии избытка тиоцианата с последующим немедленным гидролизом **III** превращается в 1,1,3,3-тетрафенилциклобутан, т. пл. 141°. Описан синтез фенилтиоцианата, т. кип. 94—97°/9 *мм*, 104—106°/14 *мм*.

А. Файнзильберг

834. Реакция расширения цикла по Демьянову. II. Сравнение реакций расширения пяти- и шестичленных циклов. С м и т, Б е р, Э г е (The Demyanov ring expansion. II. Comparison of the expansion of five- and six-membered rings. S m i t h P e t e r A. S., B a e r D o n a l d R., E g e S e y h a n N.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4564—4570 (англ.)

Исследована р-ция расширения циклов по Демьянову на примерах аминометилциклопентана (**I**), α-циклопентилбензиламина (**II**), α-циклопентилэтиламина (**III**), α-циклогексилэтиламина (**IV**), α-(4-метилциклогексил)-этиламина (**V**) и α-(1-фенилциклопентил)-этиламина (**VI**). В предыдущей работе (Smith P. A. S., Baer D. R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 6135) авторы показали, что в случае аминометилциклогексана (**VII**) при проведении р-ции в среде водн. CH_3COOH расширение кольца не бывает полным и образуются большие кол-ва эфиров CH_3COOH. Описанные превращения проводились в большинстве случаев в р-ре NaH_2PO_4. Расширение цикла происходило лишь в тех случаях, когда первичная алкильная группа превращалась во вторичную или третичную. Напряжение в цикле оказывает влияние на течение р-ции Демьянова; в пятичленном цикле оно ослаблено. Это соответствует представлению о том, что если принять во внимание дополнительное влияние напряжения цикла, существенным моментом рассматриваемой р-ции является образование более устойчивого карбониевого иона. Авторы предполагают, что отщепление азота от алифатич. диазониевого иона и превращение последнего в карбониевый ион не является чистым мономолекулярным процессом и происходит путем двух конкурирующих процессов: р-ции замещения нуклеофильным реагентом, приводящей к алкильному производному неперегруппированной структуры и р-ции миграции водорода или алкильной группы, приводящей к карбониевому иону перегруппированной структуры. Эти два процесса могут комбинироваться в р-ции, где нуклеофильный реагент атакует атом углерода, от которого мигрировал водород или алкильная группа. Для сравнения с данной р-цией изучено поведение некоторых спиртов в условиях, благоприятных для образования карбониевого иона (образование циклогексилиодида из циклопентилкарбинола, см. Зелинский Н. Д., Михлина С. Е., Эвентова М. С., Ber., 1933, **66**, 1422). При замене в р-ции Демьянова HNO_2 на NOCl в случае *н*-$C_4H_9NH_2$ выделен *н*-C_4H_9Cl; в случае же **VII** из полученной смеси продуктов чистого алкилхлорида выделить не удалось, что подтверждает предположение о существенном влиянии природы нуклеофильного реагента на процесс перегруппировки. Нагревают смесь 0,5 моля циклопентилметилкетона (**VIII**), 2,5 моля $HCOONH_4$ и 1 моля HCOOH, отгоняющийся при 148° **VIII** возвращают в реакционную смесь, нагревают до 174° и кипятят 13 час. По охлаждении добавляют 150 *мл* HCl (1 : 1), кипятят 3 часа, отгоняют с водяным паром, остаток **VIII**, добавляют избыток щелочи и отгоняют с водяным паром, экстрагируют **III** из дистиллата эфиром и выделяют **III**, т. кип. 149°/750 *мм*, n_D^{25} 1,4491, d_{25}^{25} 0,8487; бензоильное производное, т. пл. 102—102,5° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 165,5—166,8° (из воды). По методике, описанной для 2-метилциклопентанола (Bartlett P. D., Berry C. M., J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 2683) из **VIII** приготовлен α-циклопентилэтанол, выход 63%, т. кип. 161°/747 *мм*. 1-Этилциклопентанол готовили из циклопентанона и C_2H_5MgBr. *Транс*-2-метилциклогексанол, выход 90%, т. кип. 165°/748 *мм* получили гидролизом кислого эфира фталевой к-ты и 2-метилциклогексанола 20%-ным р-ром NaOH (Hückel W., Hagenguth K., Ber., 1931, **64**, 2892). 1-Этилциклогексанол, выход 74%, т. кип. 77—80°/20 *мм* приготовлен из циклогексанона и C_2H_5MgBr, а α-циклогексилэтанол, выход 54%, т. кип. 91—92°/23 *мм* — восстановлением циклогексилметилкетона при помощи $LiAlH_4$. **IV**, т. кип. 174—176°/750 *мм* получали из циклогексилметилкетона (Blicke F. F., Zienty F. B., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 193), а **V**, т. кип. 188—192°/752 *мм* по р-ции Лейкарта из 4-метилциклогексилметилкетона; кроме **V** при этом выделен *транс*-4-метилциклогексанол, выход 10%, т. кип. 172—174°/752 *мм*; фенилуретан, т. пл. 123—125°. Циклопентилфенилкетон (**IX**), выход 51%, т. кип. 145—146°/15 *мм*; оксим, т. пл. 119,5—120° (из водн. сп.), готовили из циклопентилмагнийбромида и бензонитрила. Действием HCOOH и $HCONH_2$ по Лейкарту **IX** переведен в **II**, выход 65%, т. кип. 146°/21 *мм*, n_D^{25} 1,5455, d_{25}^{25} 0,9915; ацетильное производное, т. пл. 109—111° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 166—167° (из водн. сп.); хлоргидрат, т. пл. 280° (из эф.). Смесь р-ра CH_3MgJ (из 64 *г* CH_3J, 10,9 *г* Mg и 300 *мл* эф.) и 25,7 *г* 1-фенилциклопентилцианида в равном объеме эфира кипятят 18 час., разлагают смесью льда и HCl, водн. слой кипятят, экстрагируют C_6H_6 и получают 1-фенилциклопентилметилкетон (**X**), выход 57%, т. кип. 142—148°/18 *мм*, 110°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5398; динитрофенилгидразон, т. пл. 145,6—146,2° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 228,5—231° (из 50%-ного сп.). Смесь 21,5 *г* **X** и 27 *г* $HCONH_2$ кипятят 15 час., по охлаждении встряхивают с 50 *мл* воды, декантируют, осадок кипятят 1,5 часа с 150 *мл* конц. HCl, отгоняют остаток **X** с водяным паром. Выделенный при подщелачивании амин перегоняют с водяным паром, экстрагируют дистиллат C_6H_6 и выделяют **VI**, выход 66%, т. кип. 103°/2,2 *мм*, n_D^{25} 1,5407, d_{25}^{25} 1,0008; хлоргидрат, т. пл. 200° (из эф.); бензоильное производное, т. пл. 101° (из водн. сп.). При восстановлении 10,9 *г* **X** в эфир. р-ре 0,76 *г* $LiAlH_4$ и сушки в вакууме над P_2O_5 получают 1-фенилциклопентилметилкарбинол, выход 99%, т. кип. 110°/2 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 128,5—129,5° (из сп.); полугидрат, т. пл. 54—56° (из водн. CH_3OH). К эфир. р-ру CH_3MgJ (из 21,3 *г* CH_3J, 3,4 *г* Mg) и 200 *мл* эфира добавляют р-р 16,7 *г* **IX** в 50 *мл* эфира, через 12 час. гидролизуют и после обычной обработки выделяют α-циклопентил-α-метилбензиловый спирт (**XI**), выход 75%, т. кип. 116—118°/3 *мм*, 91—92°/0,6 *мм*; при дегидратации 8,66 *г* **XI** кипячением (10 мин.) с 100 *мл* 85%-ной H_3PO_4 получен α-циклопентилиденэтилбензол, выход 86%, т. кип. 116—118°/12 *мм*. К смеси 400 *мл* спирта, насыщ. HCl при 0—5° и 0,7 моля гидратропового альдегида добавляют при перемешивании и охлаждении 1,05 моля NaN_3, перемешивают 3 часа, медленно нагревают, кипятят 4 часа, охлаждают и

выливают в воду. Слой масла и эфир. р-р промывают $NaHCO_3$ и $CaCl_2$ и получают этиловый эфир гидратроповой к-ты (**XII**), выход 51%, т. кип. 107—110°/13 *мм*. К реактиву Гриньяра из 0,8 моля Mg и 0,38 моля тетраметилендибромида добавляют 0,31 моля **XII** и выделяют 1-(α-фенилэтил)-циклопентанол, выход 52,5%, т. кип. 112°/1,6 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 112—113° (из CH_3OH); *n*-нитробензоат, т. пл. 70° (из CH_3OH). Р-цию Демьянова осуществляли путем обработки амина $NaNO_2$ в водн. р-ре CH_3COOH (Ruzicka L., Brugger W., Helv. chim. Acta, 1926, 9,389) или в р-ре NaH_2PO_4 (см. предыдущее сообщение). В большинстве исследованных случаев получены смеси спиртов, изображенных на схеме (ф-лы **а**, **б**, **в**). Состав выделенных спиртов определяли при помощи сопоставления ИК-спектров, полученных и искусственно подобранных смесей спиртов соответствующего строения. Наряду со спиртами в большинстве случаев образуются олефины. Приведены следующие данные о продуктах р-ции (указаны исходный амин, выход в % и т. кип. олефина, выход в %, т. кип. и состав смеси спиртов (% **а**. **б**, **в**), % возвращенного амина): **I**, —, —, 40, 65—70°/11 *мм*; 5, 19,76, —; **II**, —, —, 70, 151—156°/19 *мм*; 100, 0, 0, >1; **III**, 9, 80—150°/740 *мм*, 55, 158—165°/740 *мм*, 41, 28,31 (*транс*), 11; **IV**, 3,34°/30 *мм*, 40, 82—93°/26 *мм*, 58, 42, 0, 15; **V**, 25, 58—62°/34 *мм*, 59, 101—109°/30 *мм*, **Va** с примесью

$$\underbrace{(CH_2)_{n-1}CRCHR'NH_2}_{\textbf{I–VII}} \xrightarrow{HNO_2} \underbrace{(CH_2)_{n-1}CRCHR'OH}_{\textbf{а}},$$

$$\underbrace{(CH_2)_{n-1}C(OH)CHRR'}_{\textbf{б}}, \quad \underbrace{(CH_2)_{n-1}CHR'–CROH}_{\textbf{в}}$$

I, а, б, в $n=5$, $R=R'=H$; **II, а, б, в** $n=5$, $R=H$, $R'=C_6H_5$; **III, а, б, в** $n=5$, $R=H$, $R'=CH_3$; **IV, а, б, в** $n=6$, $R=H$, $R'=CH_3$; **V, а, б, в** n 6 (4-CH_3), $R=H$, $R'=CH_3$; **VI, а, б, в** $n=5$, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$; **VII, а, б, в** $n=6$, $R=R'=H$.

1-этил-4-метилциклогексанола, 9; **VI**, —, —, 73,90—105°/1 *мм*, 0, 0, 100, —; **VII**, 11, 103—123°, 39, 128—181°, 32, 5, 63, —. Разделение образующейся из **VII** смеси циклогексилкарбинола (**XIII**) и циклогептанола (**XIV**) проводят путем получения кислых эфиров фталевой к-ты. Смесь спиртов и олефинов, полученную из 36 *г* **VII**, 42 *г* $NaNO_2$ и 47,5 *г* 85%-ной H_3PO_4 в 500 *мл* воды, экстрагируют петр. эфиром. Отгоняют р-ритель на колонке, к остатку добавляют 10 *г* фталевого ангидрида и нагревают 30 мин. до 150°. Нейтр. и кислые продукты разделяют при помощи 50 *мл* петр. эфира и р-ра 8,5 *г* соды в 350 *мл* воды. При подкислении выделяют 11 *г* кислого эфира фталевой к-ты и **XIII**, т. пл. 115—119°. Нейтр. продукты перегоняют (результаты приведены выше) и получают **XIV**, выход 35%, т. кип. 160—180°, при нагревании с 29 *г* фталевого ангидрида и 32 *г* пиридина выделяют кислый эфир фталевой к-ты и **XIV**, выход 15 *г*, т. пл. 90—95° (из CH_3COOH и лигр.-бзл.). К р-ру 37 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ в 200 *мл* эфира добавляют при охлаждении сухим льдом р-р 36,8 *г* NOCl, выдерживают без охлаждения 13 час., экстрагируют водой и выделяют неизмененный амин, выход 21%. Из эфир. р-ра получают *н*-C_4H_9Cl, выход 8,74 *г* и 7 *г* в-ва, т. кип. 70—130°, которое далее не исследовалось. К охлажд. смеси 0,405 моля 2-этилциклопентанона, 0,41 *г* KCN и 100 *мл* воды добавляют при 2—5° р-р 0,41 моля H_2SO_4 в 94 *мл* воды, выделяют циангидрин, выход 64%, т. кип. 93—96°/1,5 *мм*, растворяют в 61,4 *г* пиридина и добавляют 61,4 *г* $SOCl_2$. Через 12 час нагревают 1 час при 100°, разлагают смесью льда и HCl, экстрагируют эфиром, получают 2-этилциклопентенилцианид, выход 62%, т. кип. 85—95°/21 *мм*, восстанавливают 23 *г* Na в 250 *мл* изоамилового спирта и выделяют 2-этил-1-аминометилциклопентан, выход 55%, т. кип. 175—176°/745 *мм*, n_D^{25} 1,4559, d_{25}^{25} 0,8600; пикрат, т. пл. 179—181°, хлоргидрат, т. пл. 192—193°. Аналогичным образом синтезированы следующие алкиламинометилциклопентаны (указаны алкил, выход в % и т. кип. в °С / *мм* циангидрина, выход в % и т. кип. в °С / *мм* нитрила, выход в %, т. кип. в °С / *мм*, n_D^{25}, d_{25}^{25} амина, т. пл. в °С пикрата, т. пл. в °С хлоргидрата): 2-метил, —, —, 64 (из кетона), 73—76/20, 66, 147—157/740, 1,4500, 0,8551, 179—179,5, 259—260; 3-метил, 73, 122—124/17, 43 (из кетона), 79—82/19, 52, 46—48/15, 1,4478, 0,8486, 189—191, 226; 3-*изо*-пропил, —, —, 20 (из кетона), 100—106/21, 60, 192—193,5/750, 1,4512, 0,8483, 193,5—194,5, 165; 3-*трет*-C_4H_9, —, —, 12 (из кетона), 104—109/15, 63, 88,5/15, 1,4559, 0,8538, 178—178,5,238,5—239,5. Получены *n*-фенилазофенилуретаны следующих спиртов (указаны спирт, выход в % и т. пл. в °С уретана): циклогексанол, 97, 160,5—162; *транс*-2-метилциклогексанол, 61, 145,5—146,5; 3-метилциклогексанол, 75, 122—124; 4-метилциклогексанол, 65, 177,5—178,5; 4-изопропилциклогексанол, 41, 157—158,5; 4-*трет*-бутилциклогексанол, 45, 173,5—174; циклогептанол, 75 и 35, 119—120. Попытки разделить смеси спиртов при помощи хроматографирования *n*-фенилазофенилуретанов не дали положительных результатов. М. Бурмистрова

835. Реакции конденсации альдольного типа. I. Автоконденсация циклопентанона. Плешек (Kondenseni reakcač aldolového typu. I . Autokondensace cyklopentanonu. Plešek Jaromir), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 246—251 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 368—374 (нем.; рез. русс.)

Установлено путем определения скорости образования воды, выделяющейся из р-ции, что автоконденсация циклопентанона (**I**) в толуоле протекает ~450 раз быстрее под действием KOH, чем в присутствии *n*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$. Выдерживанием **I** с C_2H_5ONa в спирте (16 или 40 час.) получают 2-циклопентилиденциклопентанон (**II**), выход соответственно 42 или 53%, т. кип. 95°/1 *мм*, и 2,5-дициклопентилиденциклопентанон (**III**), выход 20 или 23%, т. пл. 83° (из CH_3OH); ранее **III** неправильно приписано строение 2-(2′-циклопентилиденциклопентилиден)-циклопентанона (РЖХим, 1955, 21127). Кипячением **I** с KOH в толуоле с удалением образующейся воды получают **II**, выход 12%, и **III**, выход 81%. При одинаковых условиях из **II** образуется **III**, выход 81%. **III** озонируют в лед. CH_3-COOH, нагревают 30 мин. (60°), получают 2-циклопентилиденглутаровую к-ту (**IV**), выход 28%, т. пл. 158—159° (из воды), **I** и янтарную к-ту (**V**). При окислении **IV** с помощью $KMnO_4$ в присутствии р-ра NaOH (~20°) образуются **I** и **V**. 84 *г* **I** насыщают 36 *г* HCl (газа), выдерживают 20 или 48 час., выход **II** соответственно 14 или 13,5 *г*, и трисциклопентенобензола (**VI**), выход 2 и 2,5 *г*, т. пл. 97—98°. При выдерживании смеси **I** и **II**, насыщ. HCl (газом), выход **VI** соответствует кол-ву **I** в смеси; по-видимому **II** не является промежуточным продуктом при образовании **VI** из **I**. При нагревании **II** с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (200—220°, 2 часа) образуется 1-циклопентилидентрисциклотриметиленбензол, выход 14%, т. пл. 118—119° (14%), который при кипячении с HNO_3 дает меллитовую к-ту. Jan Kovář

836. Реакции конденсации альдольного типа. II. Автоконденсация циклогексанона. Плешек (Kondensační reakce aldolového typu. II. Autokondensace cyklohexanonu. Plešek Jaromír), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 252—257 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 375—381 (нем.; рез. русс.);

Принимая скорость автоконденсации циклопентанона в толуоле в присутствии KOH за единицу (см.

пред. реф.), скорость автоконденсации циклогексанона (I) в тех же условиях составляет 0,6, а в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$—0,18; с KOH получают 2-циклогексенилциклогексанон (II), выход 36%, т. кип. 113°/2 *мм*, 2,6-дициклогексенилциклогексанон (III), выход 22%, т. пл. 79°, и смесь (IV), т. кип. 172°/2 *мм*, 165°/0,5 *мм*, содержащее III, 2,6-дициклогексилиденциклогексанон и 2-циклогексилиден-6-циклогексенилциклогексанон, суммарный выход компонентов смеси 32%. При тех же условиях из II образуется смесь III и IV, выхода соответственно 45 и 37%. В присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают II, выход 54%, III, выход 11%, IV, выход 14%, и трисциклотриметиленбензол, выход 2%, т. пл. 236°. Высказанное ранее предположение о строении III (РЖХим, 1954, 34083) не оправдалось. Дегидрирование III на Pd/Al_2O_3 (4 часа, 300—320°) приводит к 2,6-дифенилфенолу (V), выход 76%, т. пл. 101°, 1,3-дифенилбензолу, выход 20%, т. пл. 89°, и 2,6-дициклогексилциклогексанону (VI), выход 2%, т. пл. 133—134°. Те же продукты получены при дегидрировании IV, выхода соответственно 50, 22 и 9%. При озонировании в лед. CH_3COOH с последующим нагреванием до 80° из III не удалось выделить индивидуальное в-во, из IV получен I; семикарбазон, т. пл. 166°. Гидрирование III и IV в спирте на Pd/Al_2O_3 приводит к VI, выход ~100%. V при действии CrO_3 в лед. CH_3COOH (18°, 16 час.) дает 2,6,2′,6′-тетрафенилдифенохинон, выход 66%, т. пл. 270°, и 2,6-дифенилбензохинон, выход 14%, т. пл. 137—138°. Jan Kovář.

837. Алициклические соединения с четвертичным атомом углерода. I. Синтезы некоторых *гем*-полиметилциклогексанов. Шюрдоглу, Макестьо (Composés alicycliques à carbone quaternaire. I. Synthèse de quelques gem-polyméthylcyclohexanes. Chiurdoglu G., Maquestiau A.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 8-10, 357—378 (франц.)

Из димедона и изофорона получен ряд *гем*-диалкилциклогексанов (ЦАН): 1,1-$(CH_3)_2$ (I); 1,1,2-$(CH_3)_3$ (II); 1,1,3-$(CH_3)_3$ (III); 1,1,4-$(CH_3)_3$ (IV); *цис*-1,1,3,5-$(CH_3)_4$ (V); *транс*-1,1,3,5-$(CH_3)_4$ (VI); 1,1,3,4-$(CH_3)_4$ (VII); 1,1,3,3-$(CH_3)_4$ (VIII); 1,1,4,4-$(CH_3)_4$ (IX); 1,1,3,3,5-$(CH_3)_5$ (X); 1,1,2,4,4,6-$(CH_3)_6$ (XI); 1,1,3-$(CH_3)_3$-3-C_2H_5 (XII); 1,1,3-$(CH_3)_3$-3-*н*-C_3H_7 (XIII) и 1,1,3-$(CH_3)_3$-3-*изо*-C_3H_7 (XIV). Показано, что соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения RMgBr к изофорону в присутствии Cu_2Cl_2 (Kharasch M. S., Tawney P. O., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2308) зависит от кол-ва Cu_2Cl_2. Для CH_3MgBr наибольший выход продукта 1,4-присоединения (72%) получается в присутствии 2 мол.% Cu_2Cl_2 (10%—1,2-присоединение; в отсутствие Cu_2Cl_2 —91%1,2- и 0% 1,4-присоединения); оптимальная конц-ия Cu_2Cl_2 для C_2H_5MgBr, C_3H_7MgBr и *изо*-C_3H_7MgBr составляет 0,2%; для C_2H_5 : 1,4—50%, 1,2—25%; для *н*-C_3H_7 : 1,4—46%, 1,2—26%; для *изо*-C_3H_7 : 1,4—30%, 1,2—30%); при увеличении или уменьшении конц-ии Cu_2Cl_2 выход продукта 1,4 резко падает, а продукта 1,2 увеличивается. Со всеми RMgBr (кроме CH_3MgBr) наблюдается сильная пинаконизация изофорона. Дегидратация циклогексанолов (ЦОЛ) проводилась с $KHSO_4$ (выход 72—90%), иногда с $(COOH)_2$, HCOOH или J_2; состав получающейся смеси циклоалкенов (ЦЕН) исследовался с помощью спектров комб. расс. Прямое превращение ЦОЛ в ЦАН по методу Зелинского и Гавердовской (Ber., 1928, 1049; 1931, 435) не удалось — образовывалась смесь ЦАН и ЦЕН. Дегидратация по методу Чугаева приводит к распаду гемдиметильной группы. Восстановление ЦЕН в ЦАН проводили над Pt (из PtO_2). Р-ция дигидроизофорона с CH_3MgBr приводит к 1,1,3,5-тетраметилциклогексанолу-3 (XV), т. пл. 80—81°; XV с HCOOH дал смесь 1,1,3,5-тетраметил-ЦЕН-2 и -3 (смесь, т. кип. 151,6—152°, n_D^{20} 1,4463, d_4^{20} 0,7987), восстановлением которой получены V и VI. Структура V (т. кип. 152,4—152,5°, n_D^{20} 1,4318, d_4^{20} 0,7813) и VI (т. кип. 156,4—156,5°, n_D^{20} 1,4369, d_4^{20} 0,7929) доказана с помощью спектров комб. расс., окислением и бромированием ($KMnO_4$ и Br_2 действуют на VI быстрее, чем на V, что, по правилу Шюрдоглу, характеризует *транс*-изомеры). Р-ция изофорона с CH_3MgBr дает 1,1,3,5-тетраметилциклогексадиен-2,4 (т. кип. 152—154°, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,8142, восстановление которого также дает смесь V и VI, но загрязненную. Конденсация 2,3-диметилбутадиена-1,3 с метилметакрилатом (150°, автоклав) дает 1,3,4-триметил-1-карбометокси-ЦЕН-3 (XVI), выход 85%, т. кип. 103—105,5°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 0,9696. $LiAlH_4$ восстанавливает XVI в 1,3,4-триметил-1-оксиметил-ЦЕН-3, выход 90%, т. кип. 110,3°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4876, d_4^{20} 0,9407, который действием PBr_3 переводят в бромид, выход 60%, т. кип. 112,3°/17 *мм*, n_D^{20} 1,5062, d_4^{20} 1,2085. Последний с помощью Na в спирте и H_2 над Pt (из PtO_2) восстанавливают в VII, выход 49% на бромид, т. кип. 159,5—161,1°, n_D^{20} 1,4379, d_4^{20} 0,7975. В эфир. р-р RMgBr добавляют на холоду Cu_2Cl_2, а затем медленно прибавляют эфир. р-р изофорона, после обычной обработки отгоняют эфир и диен, охлаждением выделяют пинакон и фракционированием отделяют соответствующий 1,1,3-триметил-3-алкилциклогексанон-5, (XVII—XX) (указаны алкил, выход в %, т. кип. в °C, n_D^{20}, d_4^{20}): XVII, CH_3, 72, 203,8—204,8, т. пл. 13,2°, 1,4530, 0,8953; XVIII, C_2H_5, 50, 224,3—226,3, 1,4608, 0,9151; XIX, *н*-C_3H_7, 46, 241,9—242,1, 1,4598, 0,8975; XX, *изо*-C_3H_7, 30, 244,1—244,9, 1,4661, 0,9107. Из кетонов действием $LiAlH_4$ получены соответствующие спирты (XXI—XXIV) (выходы ~90%): XXI (из XVII), т. пл. 86°, т. кип. 102,3°/17 *мм*; нитрофталат, т. пл. 197—198°; XXII (из XVIII), т. кип. 120—121°/17 *мм*; XXIII (из XIX), т. кип. 132—133°/17 *мм*; XXIV (из XX), т. пл. 28°. Из ЦОЛ получены 1,1,3-триметил-3-алкил-ЦЕН (указаны R, место C = C, т. кип. в °C, n_D^{20}, d_4^{20}): — CH_3, 4, 147,4—147,9, 1,4449, 0,80046; C_2H_5, смесь 4 и 5, 174—175,5, 1,4534, 0,8193; *н*-C_3H_7, смесь 4 и 5, 192,9—193,5, 1,4553, 0,8215; *изо*-C_3H_7, смесь 4 и 5, 194—194,6, 1,4604, 0,8322. Восстановление этих ЦЕН дает после перегонки ЦАН (даны т. кип. в °C, n_D^{20}, d_4^{20}): VIII (154,8—155, 1,4374, 0,7935); XII (180,9—181,5, 1,4473, 0,8132); XIII (202,3—202,5, 1,4488, 0,8154); XIV (204,4—204,9, 1,4548, 0,8274). XVII с CH_3MgBr дает 1,1,3,3,5-пентаметилциклогексанол-5 (XXV), выход 85%, т. кип. 91—92°, n_D^{20} 1,4612, d_4^{20} 0,8876. XXV дегидратируется HCOOH в ЦЕН (т. кип. 162,4°—162,9°, n_D^{20} 1,4490, d_4^{20} 0,8041), а последний восстанавливается в X (т. кип. 166,7—167,1°, n_D^{20} 1,4400, d_4^{20} 0,7932). Восстановлением 1,1,4,4-тетраметилциклогексан-2,6-диона (XXVI) действием Na в спирте получают 1,1,4,4-тетраметил-ЦОЛ-2 (XXVII), выход 35%, т. кип. 75—76°/7 *мм*) с примесью 2,6-диола (выход 3%, т. пл. 200—201°) и 2-ол-6-она (выход 16%, т. пл. 40°). XXVII дегидратируют $KHSO_4$ в соответствующий ЦЕН (т. кип. 146,3—148,3, n_D^{20} 1,4362, d_4^{20} 0,7889), который восстанавливается в IX (т. кип. 152,6—153,3°, n_D^{20} 1,4258, d_4^{20} 0,7753). XXVI с CH_3MgBr

дает 1,1,2,4,4,6-гексаметилциклогександиол-2,6 (т. пл. 140,5°), дегидратирующийся J_2 в смесь 1,1,2,4,4,6-гексаметилциклогексадиена-2,5 и 1,1,4,4-тетраметил-2,6-диметиленциклогексана (смесь, т. кип. 179,9—180,9°, n_D^{20} 1,4659, d_4^{20} 0,8287), дающую при восстановлении **XI** (т. кип. 191,5—192,7°, n_D^{20} 1,4516, d_4^{20} 0,8193).

В. Смит

838. **Синтетические сладкие вещества (о сахариле).** А о я м а (人工甘味剤料にシユツカリルに就いて. 青山壽雄), 香料, Корё, 1954, № 31, 16—17, 15 (япон.)

Краткий обзор, посвященный синтезу и вкусовым качествам (сладкий вкус) Na- или Ca-соли циклогексилсульфаминовой к-ты (сахарил) по сравнению с сахарином и другими синтетич. сладкими в-вами. Библ. 11 назв.

Л. Яновская

839. **Строение и стереохимия бициклических производных. V. Пиролиз** ***эндо-цис*-3,6-эндометилен-*экзо-цис*-4,5-дибромгексагидрофталевой кислоты.** Б е р с о н (The structure and stereochemistry of bicyclic derivatives. V. Pyrolysis of *endo-cis*-3,6, -endomethylene-*exo-cis*-4,5-dibromohexahydrophthalic acid. B e r s o n J e r o m e A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4069—4072 (англ.)

Установлено, что ангидрид, получающийся при пиролизе *эндо-цис*-3,6-эндометилен-*экзо-цис*-4,5-дибромфталевой к-ты (I) или при дебромировании цинком *экзо-цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида, является ангидридом *экзо-цис*-3,6-эндометилен-*экзо-цис*-4,5-дибромфталевой к-ты (**II**) (к-та — **III**). Монометиловый эфир **III** (**IV**) через хининовую и хинидиновую соли может быть разделен на (—)-**IV** и (+)-**IV**, тогда как разделить на антиподы **III** вообще не удается. Симметризация (+)-**IV** пиролизом до **II** или этерификацией CH_2N_2 до диметилового эфира **III** (**V**) приводит к потере оптич. активности; при действии же CH_3CHN_2 (+)-**IV** дает (+)-метилэтиловый эфир **III** ((+)-**VI**). Эти данные показывают, что **II** является *мезо*-соединением; выбор между *эндо*- и *экзо*-конфигурацией атомов Br сделан по принципу наименьшего изменения строения при р-ции **I** → **II**. Пиролиз **I** проводят по описанному методу (Bartlett P. D., Schneider A., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 6); при прибавлении **I** в течение 10 мин. и последующем нагревании 7 мин. основным нейтр. продуктом является ангидрид **I**, при прибавлении **I** за 3 мин. и нагревании 15—20 мин. — **II**, т. пл. 257—258°. Гидролиз **II** в кипящем 50%-ном CH_3CN приводит к **III**, т. пл. 257—258°. **III** не изменяется в щел. (по фенолфталеину) р-ре 3,25 часа при ~20° и 0,5 часа при 100°; хининовая и хинидиновая соли **III** (получают в ацетоне) после кристаллизации (из $HCON(CH_3)_2$ и, соответственно, из 70%-ного сп.-CH_3OH) и разложения HCl дают исходную **III**. 2,1 *г* **II** и 25 *мл* CH_3OH кипятят 135 мин., выход (±)-**IV** 2,23 *г*, т. пл. 170—172° (разл.) и 250—252° (из ацетон-гексана). Горячие р-ры 5,4 *г* (±)-**IV** в 50 *мл* ацетона и 5,75 *г* тригидрата хинина в 100 *мл* ацетона смешивают, фильтруют и последовательно упаривают и охлаждают; получают (**а**) 1,5 *г*, (**б**) 8,0 *г* и (**в**) 1,55 *г*. Фракции **а** и **б** кристаллизуют из ацетона и получают 1,3 *г* хининовой соли (—)-**IV**, а из нее — 0,25 *г* (—)-**IV**, т. пл. 150°, т. разл. 165—170° и т. пл. 251—254° (из разб. ацетона), $[\alpha]D$ — 6,7° (*c* 1,85; ацетон); фракция **в** дает 0,84 *г* (+)-**IV**, $[\alpha]D$ +1,8° (*c* 4,3; ацетон); из маточных р-ров от **а** и **б** получают 2,4 *г* **IV**, которые растворяют в 15 *мл* ацетона, смешивают при нагревании с 2,2 *г* хинидина в 40 *мл* ацетона, упаривают до 20 *мл* и охлаждают, получают 1,25 *г* хинидиновой соли (+)-**IV**, а из нее —0,56 *г* (+)-**IV**, т. пл. 145—150°, т. отв. 170—175° и т. пл. 251—253°, $[\alpha]_D$ +3,6° (*c* 5,6; ацетон). 0,18 *г* (—)-**IV** в 20 *мл* CH_3OH прибавляют к избытку CH_2N_2 в 100 *мл* эфира, через 1,5 часа CH_2N_2 разлагают CH_3COOH, р-р промывают водой и упаривают; выход **V** 94%, α + 0,001 ± 0,005° (*l* 4; ацетон). Аналогично (+)-**IV** дает **V**, т. пл. 173,5—174,5° (из этилацетата), α — 0,002 ± 0,007° (*l* 4; ацетон); **V** получают также при кипячении **II** в подкисленном CH_3OH. 0,52 *г* (±)-**IV** в 15 *мл* CH_3OH обрабатывают избытком CH_3CHN_2 как при синтезе **V**, выход (±)-**VI** 0,56 *г*, т. пл. 100,5°—101,5° (из CCl_4-гексана). Аналогично из 0,56 *г* (+)-**IV** получают 0,35 *г* (+)-**VI**, т. пл. 106,5—107,5° (из CCl_4-гексана), $[\alpha]D$ + 2,1° (*c* 2,8; ацетон). 0,225 *г* (+)-**IV** нагревают 5 мин. при 185—190°; выход **II** 94%, α + 0,006 ± 0,016° (в ацетоне). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 74872.

М. Колосов

840. **Восстановление органических соединений литием в аминах с низким молекулярным весом. III. Восстановление ароматических соединений, содержащих функциональные группы.** Б е н к е с е р, А р н о л д, Л а м б е р т, Т о м а с (Reduction of organic compounds by lithium in low molecular weight amines. III. Reduction of aromatic compounds containing functional groups. B e n k e s e r R o b e r t A., A r n o l d C h a r l e s, J r, L a m b e r t R o g e r s F., T h o m a s O w e n H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6042—6045 (англ.)

Ряд ароматич. в-в восстановлен по разработанной ранее методике (см. РЖХим, 1956, 50675). При восстановлении 0,15 моля стирола 1,2 *г-атома* Li в CH_3NH_2 получают этилциклогексан, выход 18%, и 1-этилциклогексен (**I**), выход 25%, продукт присоединения NOCl (ПП) к **I**, т. пл. 100—101°. Восстановление 0,15 моля ацетофенона 0,9 *г-атома* в CH_3NH_2 приводит к образованию 1-(1-циклогексенил)-этанола (**II**), выход 65%, α-нафтилуретан, т. пл. 106—107°. Для доказательства строения **II** конденсируют циклогексениллитий (из 0,34 моля 1-хлорциклогексена и 0,685 *г-атома* Li) в эфире с 0,5 моля CH_3CHO, выход **II** 41%, т. кип. 86—87°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4842 или восстанавливают 1-ацетилциклогексен $LiAlH_4$, получают **II**, выход 90%. Из 0,11 моля диэтилкеталя ацетофенона и 0,88 *г-атома* Li в CH_3NH_2 получают **I**, выход 67%, а из 0,14 моля 2-бензокситетрагидропирана и 0,84 *г-атома* Li в $C_2H_5NH_2$ — метилциклогексан и метилциклогексен, выход 68%, ПП, т. пл. 93—94°; продукт присоединения 2,4-динитробензолсульфенилхлорида, т. пл. 138—139°; таким образом эти кетали расщепляются так же, как сходные по строению простые аллильные эфиры Na в NH_3. Кетали с кетогруппой, удаленной от ароматич. ядра, не расщепляются, так из 0,2 моля диэтилкеталя бензилацетона и 0,82 *г-атома* Li в CH_3NH_2 получают β-(1-циклогексенил)-этилметилкетон (**III**), выход 77%, т. кип. 90—91°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4733, d_4^{20} 0,934; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 90—91°. Для доказательства строения 20 *г* **III** восстанавливают по Кижнеру-Вольфу (Huang-Minlon, J. Ames. Chem. Soc., 1946, **68**, 2487), получают 1-бутилциклогексен, выход 72%, т. кип. 178—179°, $n^{20}D$ 1,4568, ПП, т. пл. 94—95°. Диэтилкеталь ацетона не восстанавливается Li в CH_3NH_2. Из 0,4 моля 2-фенилэтанола и 2 *г-атома* Li в CH_3NH_2, получают 2-(1-циклогексенил)-этанол (**IV**), выход 67%, т. кип. 74—75°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4878; 3,5-динитробензоат, т. пл. 78—80°. **IV** получают также из циклогексениллития и окиси этилена или методом Кука и Дэнси (Cook J. W., Dansi A. J.; Chem. Soc., 1935, 500). Восстановление фенола в CH_3NH_2 или $C_2H_5NH_2$ небольшим избытком Li при быстром гидролизе реакционной массы приводит к циклогексанону, выход 96%; при восстановлении 0,2 моля фенола,

1,6 *г-атома* Li 6 часов при кипении $C_2H_5NH_2$ и медленном гидролизе (2 часа) получают продукт, содержащий 18% кетонов и 82% циклогексанола. Из 0,2 моля анизола, 1,6 моля Li в $C_2H_5H_2$ получают фенол, 48% и циклогексанон, 40%. К 0,2 моля анизола в $C_2H_5NH_2$ за 15 мин, добавляют 0,4 *г-атома* Li, и после растворения Li отгоняют $C_2H_5NH_2$, гидролизуют остаток и отгоняют 3 *г* дигидроанизола, т. кип. 148—149°, $n^{20}D$ 1,4805; при действии 2,4-динитрофенилгидразина (РЖХим, 1954, 47983) дает 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона, который может образоваться из 2,5- и из 2,3-дигидроанизола. На основании данных УФ-спектра, $\lambda_{макс}$ 268 *mμ* (2000, абс. сп.) установлено, что дигидроанизол содержит 53%, 2,5- и 47% 2,3-изомера. Из 0,1 моля C_6H_5CN, 1,2 *г-атома* Li в $C_2H_5NH_2$ получен $C_6H_{11}CH_2NH_2$ (**V**), выход 47%, т. кип. 162—164°, $n^{20}D$ 1,4632, бензамид, т. пл. 105—106°; пикрат, т. пл. 184—185°, производное фенилтиомочевины (ФМ), т. пл. 128—129°. Строение **V** подтверждают синтезом из циклогексанкарбоновой к-ты, которую превращают в хлорангидрид и амид, а последний восстанавливают $LiAlH_4$ до **V**. При восстановлении 0,1 моля бензилцианида 0,82 *г-атома* Li в $C_2H_5NH_2$ получают β-(1-циклогексенил)-этиламин (**VI**), выход 50%, и β-циклогексилэтиламин (**VII**), выход 5%. **VI** получают также другим путем (Schneider O., Hellerbach J., Helv. chim. Acta, 1950, **33**, 1437), т. кип. 50—51°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4882; хлоргидрат, т. пл. 162—165°; пикрат, т. пл. 174—175°; *n*-нитробензамид, т. пл. 124—125°; ФМ, т. пл. 121—122°. **VII** получают каталитическим восстановлением β-фенилэтиламина, выход 66%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54328.

Н. Швецов

841. Алкилирование дифенила спиртами в присутствии BF_3. Ромадан И. А., Рендель Т. Й., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 202—208

С целью получения теплоносителей алкилированием дифенила C_2H_5OH (**I**), C_3H_7OH (**II**), *изо*-C_3H_7OH (**III**), C_4H_9OH (**IV**), *изо*-C_4H_9OH (**V**), *изо*-$C_5H_{11}OH$ (**VI**), $C_6H_{13}OH$ (**VII**) в присутствии BF_3 синтезированы моно- и диалкилдифенилы (примерно в равных кол-вах). Последние наиболее чистые и с более высокими выходами получаются при использовании нормальных спиртов. Авторы считают, что алкилирование идет соединением $2ROH \cdot BF_3$. К 40 *г* **VI**, насыщ. на холоду BF_3, добавляют 25 *г* дифенила и нагревают при перемешивании до 165—170° 1,5 часа (вообще 0,5—1,5 часа для *изо*- и 3 часа для нормальных спиртов), разбавляют водой, маслянистый слой обрабатывают водяным паром и перегоняют. Получают моно- и диизоамилдифенилы с небольшим преобладанием первых, выход 98%. Изоамилдифенил, т. кип. 298—302°, т. заст. —55°, $n^{20}D$ 1,5075, d_4^{20} 0,8876, η^{20} 12,9164 *спуаз*; диизоамилдифенил, т. кип. 310—313°, т. заст. —53°, $n^{20}D$ 1,5102, d_4^{20} 0,8976. Аналогично получают алкилаты из **I**—**V** и **VII** (перечисляются выходы алкилатов в %, т. кип. в °C/*мм*, т. заст. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20} для моно- и дизамещен.): из **I**, 85,3, моно-, 281—282, —51, 1,5681, 0,9793; ди-, 304—305, —50, 1,5615, 0,9547; из **II**, 100, моно-, 299—300, —48, 1,5349, 0,9343, η^{20} 27,84, σ^{15} 32,20; ди-, 328—330, —41, 1,5340, 0,9297; из **III**, 74, моно-, 295—298, —55, 1,5475, 0,9123, η^{20} 18,94; ди-, 315—316, —48, 1,5480, 0,8949; из **IV**, 100, моно-, 308—310, —70, 1,5259, 0,8950; ди-, 324—326, —66, 1,5248, 0,8939; из **V**, 88, моно-, 282—286, —51, 1,5295, 0,9070, η^{20} 16,89, σ^{15} 30,96; ди-, 306—308, —46, 1,5142, 0,8952. Из 80 *г* **VII**, 27,1 *г* BF_3 и 60 *г* дифенила (160—170°, 3 часа) получают смесь (выход колич.) моногексилдифенила, т. кип. 313—315°, σ 40,6, и дигексилдифенила, т. кип. 330—331°.

М. Чельцова

842. О монометилировании ксилола. Савинов Б. Г., Вернер Д. А., Михайловнина А. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 84—87

Изучены условия получения псевдокумола (**I**) из ксилола (**II**). При 12—25 час. метилировании **II** CH_3Cl в присутствии безводн. $AlCl_3$ при 80° получают **I**, выход 30—38% на вошедший в р-цию **II**. Метилирование изомеров **II** порознь не дает преимуществ по сравнению с метилированием их смеси; в обоих случаях образуется **I** и мезитилен. Из сульфокислот, полученных при сульфировании фракции 150—180° алкилата равным объемом конц. H_2SO_4 при 80°, выделяют **II** и мезитилен гидролизом 20%-ной HCl (30 мин.) и перегонкой с паром при 80—90° в течение 90 мин. Из остающейся псевдокумолсульфокислоты гидролизом конц. H_2SO_4 выделяют **I**.

М. Чельцова

843. Поиски новых антибактериальных веществ. Часть I. Тивари, Трипатхи (Search for new antibacterial compounds. Part I. Tiwari S. S., Tripathi Brajendra N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 211—213 (англ.)

С целью испытания антибактериальных свойств синтезированы 2-Cl-4-*трет*-C_4H_9-6-$RCH_2C_6H_2OH$ (**I**) перегруппировкой по Фрису эфиров 2-Cl-4-*трет*-$C_4H_9C_6H_3OCOR$ (**II**) (1 моль **II**, 1,5 моля $AlCl_3$, нагревание до 110°), полученных обычным способом (РЖХим, 1955, 37229) в соответствующие 2-Cl-4-*трет*-C_4H_9-6-$RCOC_6H_2OH$ (**III**) и восстановлением **III** по Клемменсену (приведены R, **II**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, **III**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, **I**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*); CH_3, **II**, 80, 180/10, **III**, 85, 142/33, 224, **I**, 64, 139/29; C_2H_5, **II**, 72, 129/10, **III**, 80, 142/10, 227, **I**, 62, 119/21, C_3H_7, **II**, 70, 162/16, **III**, 80, 152/10, 176, **I**, 58, 146/11; C_4H_9, **II**, 74, 169/21, **III**, 75, 154/20, 185, **I**, 62, 163/42; C_5H_{11}, **II**, 76, 157/10, **III**, 71, 163/13, 163, **I**, 58, 150/12; C_7H_{15}, **II**, 68, 187/10, **III**, 72, 170/10, 127, **I**, 52, 153/11; C_9H_{19}, **II**, 70, 200/12, **III**, 68, 162/13, 185, **I**, 52, 160/11; $C_{12}H_{25}$, **II**, 63, 212/10, **III**, 68, 180/22, 193, **I**, 50, 170/11.

Е. Феднева

844. Получение некоторых метилзамещенных фенолов и фенолоспиртов. Фицджералд (The preparation of some methyl-substituted phenols and phenol alcohols. Fitzgerald J. S.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 7, 289—296 (англ.)

Описаны методы синтеза некоторых полиметилзамещ. фенолов (МФ), а также фенолоспиртов (ФС) и других промежуточных продуктов синтеза МФ. Показано, что гидрирование $HOCH_2$-групп ФС в присутствии $Cu(CrO_2)_2$ приводит к МФ (без каких-либо внутримолекулярных перегруппировок) при работе не более, чем с 10 *г* ФС. Гидрирование хлорзамещ. ФС и удаление хлора производилось на скелетном Ni. Установлено, что, хотя в 3,5-ксиленол (**I**) первая $HOCH_2$-группа входит в пара-положении к фенольному гидроксилу, соответствующий **I** диалкоголь имеет строение 2,6-диоксиметил-3,5-диметилфенола (**II**). 2,3,4,5-тетраметилфенол (**III**) наиболее удобно получать превращением 2,3,5-триметилфенола (**IV**) по Гаттерману в 4-окси-2,3,6-триметилбензальдегид (**V**) и восстановление **V** по Клемменсену. 3,4,5-триметилфенол (**VI**) получен гидролизом продукта конденсации (Prelog V. и др., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 675; 1951, **34**, 358) ацетондикарбонового эфира (**VII**) с 3-метилпентандионом-2,4 (**VIII**) и далее гидролизом эфира и декарбоксилированием 2-окси-4,5,6-триметилизофталевой к-ты (**IX**). Конденсация **VII** с ацетилацетоном дает 75% диэтилового эфира 2-окси-4,6-диметилизофталевой к-ты (**X**), восстановленного $LiAlH_4$ в **II**. Для получения ФС к р-ру ~50 *г* соответствующего фенола в 75 *мл* воды и 20 *г* NaOH

прибавляют при 18—20° (или при т-ре начала кристаллизации) 50—70 *мл* 37%-ного CH_2O (2—3 моля на 1 моль фенола), охлаждают 0,5 часа льдом и оставляют при 18—20° на 12 час., разлагают Na-соль ФС разб. CH_3COOH. Р-р 5 *г* ФС в 25 *мл* диоксана гидрируют 10—15 мин. с 2—3 *г* $Cu(CrO_2)_2$ при 150—160° и 210 *ат*, затем 2 часа при 170—180° (или 0,5 часа при 200°); МФ выделяют перегонкой с паром. Для удаления хлора в р-р 5 *г* хлорсодержащего МФ в 100 *мл* 5%-ного NaOH вносят за 1 час при 80° и размешивании 5 *г* сплава Ni-Al, центрифугируют, выливают в 50 *мл* 5 н. HCl и выделяют МФ перегонкой с паром. 2,4,6-триметилфенол получается гидрированием 2,6-*бис*-(оксиметил)-4-метилфенола при 160—175° 3,5 часа, выход 84%. Указанным методом получены: 4-хлор-2,6-диметилфенол, выход 77%, т. пл. 83° (из петр. эф.), фенилуретан (ФУ), т. пл. 142—144°; из 4-оксиметил-3,5-ксиленола, т. пл. 174—176° (из CH_3OH), — **VI**, выход 74%, т. пл. 107—109° (из петр. эф.), 2,6-дибромпроизводное, т. пл. 142—144° (из петр. эф.); из **II** — 2,3,5,6-тетраметилфенол (**XI**), выход 60—80%, т. пл. 116—118° (из петр. эф.), 4-бромпроизводное, т. пл. 116—118°, **ФУ**, т. пл. 214—218°, моноацетат, т. пл. 79—80° (из разб. CH_3COOH); из 4-хлор-3,5-ксиленола—4-хлор-2,3,5,6-тетраметилфенол (**XII**), выход 40—75%, т. пл. 114—115,5° (из петр. эф.), **ФУ**, т. пл. 231—235° (из сп.); дехлорирование **XII** дает **XI**, выход 76%; из 6-хлор-2-оксиметил-3,5-диметилфенола (**XIII**), т. пл. 102—104° (из петр. эф.), диацетат (ДА), т. пл. 91° (из CH_3OH, CH_3COOH),— 6-хлор-2,3,5-триметилфенол (**XIV**), выход 70—80% при загрузках **XIII** не более 5 *г*, т. пл. 56—58° (из водн. CH_3OH), 4-бромпроизводное **XIV**, т. пл. 157—158°, **ФУ XIV**, т. пл. 199° (из сп.; петр. эф.). Дехлорирование **XIV** дает **IV**, выход 75—85%. Конденсация **XIV** с CH_2O дает *бис*-(5-хлор-4-окси-2,3,6-триметилфенил)-метан, т. пл. 204—206°, ДА, т. пл. 205—206°, и 6-хлор-4-оксиметил-2,3,5-триметилфенол (ДА, т. пл. 109°), гидрирование которого привело к 6-хлор-2,3,4,5-тетраметилфенолу, выход 50%, т. пл. 108—110° (из CH_3OH), дехлорирование его дало **III**, выход 70%, т. пл. 82—83° (из петр. эф.), ацетат, т. пл. 54—55° (из петр. эф.), **ФУ**, т. пл. 145—146° (из разб. сп.), 6-бромпроизводное, т. пл. 114—115°, ацетат 6-бромпроизводного, т. пл. 84—85° (из CH_3OH). Пропускают 1,5 часа при охлаждении льдом HCl (газ) в р-р 40 *г* **IV** и 80 *г* $Zn(CN)_2$ в 400 *мл* безводн. эфира, прибавляют порциями 40 *г* $AlCl_3$, пропускают HCl при охлаждении еще 0,5 часа и 1 час при 20°, гидролизуют, отгоняют с паром непрореагировавший **IV** и *о*-альдегид, и экстрагируют остаток горячим 20%-ным спиртом, выход неочищ. **V** 65%, т. пл. 146,5—147,5° (из разб. сп.). **III** получают из **V** гидрированием или восстановлением по Клемменсену, выход 85% (из 5 *г* **V**) или 60% (при бо́льших загрузках, считая на **IV**). **III** был получен также гидрированием 3,4,5-триметил-2-пиперидинометилфенола (продукта конденсации параформальдегида, пиперидина и **VI**, выход 56%, т. пл. 103—105°), выход 72%, т. пл. 82—84°. 4-хлор-2,3,5-триметилфенол (**XV**) получен гидрированием 4-хлор-3,5-диметил-2-пиперидинометилфенола, т. пл. 142—145°, или 4-хлор-3,5-диметил-2-морфолинометилфенола, т. пл. 125—126°, выход ~40%, т. пл. 103—104° (из петр. эф.), 6-бромпроизводное **XV**, т. пл. 144,5—145° (из разб. CH_3COOH). Конденсируют 5 *г* **VIII** с 8,9 *г* **VII** в р-ре 1 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта, гидролизуют р-ром KOH в CH_3OH и выделяют 3,6 *г* неочищ. **IX** HCl (к-той), т. пл. 200—201° (разл.; из CH_3COOH, сп.); декарбоксилирование **IX** в хинолине дает **VI**. К р-ру 3 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям р-р 5 *г* **X** в 20 *мл* эфира, кипятят 3 часа и через 24 часа обработкой разб. H_2SO_4 или Na-K-тартратом выделяют небольшое кол-во **II**, т. пл. 159°; триацетат, т. пл. 65—67°.

О. Черндов

845. О синтезе хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты. Арбузова И. А., Медведева Л. И., Плоткина С. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1127—1130

Синтезированы хлорзамещ. фениловые эфиры метакриловой к-ты общей ф-лы $CH_2{=}C(CH_3)COOAr$ (**I**), где Ar= 2-Cl C_6H_4 (**Ia**), Ar = 4-ClC_6H_4 (**Iб**), Ar = 2,4-Cl_2-C_6H_3 (**Iв**), Ar = 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$ (**Iг**) и Ar = Cl_5C_6 (**Iд**) р-цией соответствующего ArOH с $CH_2{=}C(CH_3)$-COCl (**II**, **III** — к-та) или действием $SOCl_2$ на смесь ArOH и **III**. При нагревании с $(C_6H_5COO)_2$ **I** дают прозрачные стеклообразные полимеры. К 25,7 *г* 2-ClC_6H_4OH при 45° постепенно добавляют 23 *г* **II**, нагревают 2,5 часа при 70—80°, перегонкой в токе N_2 выделяют **Ia**, выход 89%, т. кип. 98—99°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5268, d_4^{20} 1,1739. Аналогично проводят р-цию с расплавленным 4-ClC_6H_4OH (продукт р-ции растворяют в эфире и промывают 4%-ным NaOH), выход **Iб** 73,5%, т. кип. 113—114°/6 *мм*, 93—94°/2 *мм* (перегнан в присутствии Cu_2Cl_2), $n^{20}D$ 1,5292, d_4^{20} 1,1823. Так же из 2,4-$Cl_2C_6H_3OH$ (**IV**) и **II** получают **Iв** (нагревание 3 часа при 90—92°, перегонка над Cu_2Cl_2), выход 82,7%, т. кип. 133—133,5/10 *мм*, т. пл. 55—56° (из сп.+бзл.), $n^{56,5}D$ 1,5239, $d_4^{56,5}$ 1,249. К 192,75 *г* 4-ClC_6H_4OH и 146 *г* **III** постепенно добавляют 200,9 *г* $SOCl_2$, нагревают (70°, ~2,5 часа) до окончания выделения HCl, растворяют в эфире, обрабатывают 10%-ным Na_2CO_3, выход неочищ. **Iб** 80%, после перегонки в токе CO_2 над $CuCl_2$, выход 53%. К расплаву 81,5 *г* **IV** и 45 *г* **III** добавляют 54,4 *г* $SOCl_2$, оставляют на 50 час. при ~20°, нагревают 2 часа при 70°, выливают в 4%-ный NaOH, осадок растворяют в эфире, отгонкой эфира выделяют **Iв**, выход 77%. К 67,2 *г* 2,4,6-$Cl_3C_6H_2OH$ (**V**) и 34,4 *г* **III** при 35—40° добавляют 41,8 *г* $SOCl_2$, нагревают 10 час. при 40—60°, выход **Iг** 61,6%, т. пл. 61—61,5° (из сп.). К 40 *г* **V** в 126,5 *г* пиридина постепенно добавляют 23 *г* **II**, нагревают 3 часа при 90°, выливают в разб. HCl, р-р осадка в эфире обрабатывают NaOH, отгонкой эфира выделяют 74% **Iг**. Аналогично из 80 *г* C_6Cl_5OH в 73,5 *г* пиридина и 47 *г* **II** (2 часа, 70°) получают **Iд**, выход неочищ. 75,7%, т. пл. 91—91,5° (из сп.+ бзл.).

Е. Феднева

846. О красной окраске, возникающей при действии водных щелочей на фенолы каменноугольной смолы. Выделение хинона, образующегося из тетраокситетраметилдифенила. Бейкер, Майлс (The red colour given by coal-tar phenols and aqueous alkalis. Isolation of a quinone derived from a tetrahydroxytetramethyldiphenyl. Baker Wilson, Miles D.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2089—2096 (англ.)

Фенолы, образующиеся при низкотемпературной карбонизации каменноугольной смолы, окрашивают водн. р-ры щелочей в красный цвет. Красное окрашивание объясняется окислением кислородом воздуха присутствующих в смеси фенолов—3,5-диметилпирокатехина (**I**) и 2,4-диметилрезорцина (**II**), а также других С-алкилированных производных пирокатехина и резорцина. Установлено, что **I** и **II** в 1%-ном водн. р-ре NaOH конденсируются, образуя 2,4,3′,4′-тетраокси-3,5,2′,6′-тетраметилдифенил (**III**), окисляющийся затем в соответствующий хинон (**IV**). Строение **III** подтверждено его встречным синтезом из 4-йод-3,5-диметилвератрола (**V**) и 2,4-диметокси-3,5-диметилйодбензола (**VI**) по Ульманну, причем получают тетраметиловый эфир **III** (**VII**) и небольшие кол-ва 3,4,3′,4′-тетраметокси-2,6,2′,6′-тетраметилдифенила (**VIII**) и 2,4,2′,4′-тетраметокси-3,5,3′,5′-тетраметилдифенила (**IX**). Несмотря на то, что **IV** дает хиноксалиновое производное (**X**), он не является *о*-хиноном, так как диацетильное производное (ДА) **IV** не реагирует с *о*-фенилендиамином в безводн. среде. Авторы предполагают, что **IV** существует

в р-ре в виде трех таутомерных форм, включая *о*-хинонную. В твердом состоянии **IV** существует, вероятно, в виде замещ. *п*, *п'*-дифенохинона. Строение **V**, полученного йодированием 3,5-диметилвератрола (**XI**), доказано встречным синтезом из 3,5-диметилфенола (**XII**). Полученный нитрованием **XII** 3,5-диметил-4-нитрофенол (**XIII**) окисляют по Элбсу в 3,5-диметил-4-нитропирокатехин (**XIV**), образующий при метилировании 3,5-диметил-4-нитровератрол (**XV**), синтезированный также прямым нитрованием **XI**. Восстановление **XV** приводит к 4-амино-3,5-диметилвератролу (**XVI**), превращенному через диазониевую соль в **V**. Через р-р 5 *г* **I** и 5 *г* **II** в 200 *мл* 1%-ного NaOH, содержащий 19,5 *г* Na_2CO_3, пропускают воздух 14 час. и отфильтровывают Na-соль **IV**, выход 12,1 *г*. При подкислении водн. суспензии последней выпадает **IV**, выход 9 *г*, т. пл. 227—228° (разл.; из CH_3OH); ДА, т. пл. 143—144,5° (из CH_3OH). Кипятят 3 часа р-р 10 *г* **I** в 120 *мл* безводн. ацетона и 80 *мл* C_6H_6 с 40 *г* K_2CO_3 и 20 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, добавляют еще такое же кол-во K_2CO_3 и $(CH_3)_2SO_4$, кипятят еще 13 час., получают **XI**, выход 11,2 *г*, т. кип. 118°/16 *мм*. К кипящему р-ру 4,07 *г* **XI** в 15 *мл* спирта добавляют порциями 12,5 *г* J_2 и 10,5 *г* HgO, р-ритель отгоняют в вакууме, петр. эфиром извлекают **V**, выход 5,34 *г*, т. пл. 62,5—63°. В тех же условиях 6,1 *г* диметилового эфира **II** (полученного аналогично **XI**, т. кип. 114—115°/20 *мм*) дают **VI**, выход 7,5 *г*, т. кип. 159—161°/16 *мм*. 3 *г* **V** и 3 *г* активированной Cu-бронзы нагревают 2 часа при 220°; CH_3OH извлекают **VIII**, выход 1,07 *г*, т. пл. 172,5—173° (из CH_3OH). Аналогично из 5 *г* **VI** синтезируют **IX**, выход 2,44 *г*, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). 4,7 *г* **V** и 4,7 *г* **VI** нагревают с Cu 6 час. при 190—200°. Продукт экстрагируют этилацетатом, экстракт упаривают и с водяным паром отгоняют **V** и **VI** (1,55 и 1,2 *г*) и 0,04 *г* смеси **VII**, **VIII** и **IX**. Из остатка эфиром извлекают еще 0,59 *г* **VIII** и 0,78 *г*. **IX** и затем с водяным паром отгоняют 0,81 *г* **VII**, т. кип. 85°/0,1 *мм*. 0,47 *г* **VII** кипятят 6 час. с 7 *мл* CH_3COOH и 7 *мл* 50%-ной HBr; продукт р-ции (0,334 *г*) растворяют в 1%-ном NaOH, содержащем Na_2CO_3, через р-р пропускают воздух 1,5 часа, получают **IV**, выход 0,31 *г* 2,29 *г* **IV** и 1,1 *г*. *о*-фенилендиамина в 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения; выход **X** 88,5%, т. пл. 194—195° (из CH_3OH); ДА, т. пл. 206—207° (из CH_3OH); моноацетат, т. пл. 207—208° (из CH_3OH). Из 8,25 *г* диметилового эфира **II** и 4,5 *мл* конц. HNO_3 в 80 *мл* CH_3COOH через 1 день получают 1,3-диметокси-2,4-диметил-6-нитробензол, выход 5 *г*, т. кип. 110—112/0,3 *мм*. Из 11,3 *г* **XI** аналогично получают **XV**, выход 3,1 *г*, т. пл. 86,86,5° (из петр. эф.). **XII** нитруют по ранее описанному методу (Adams, Stewart, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 2861) в **XIII**, т. пл. 107—108° (из разб. HCl). К р-ру 25 *г* **XIII** и 30 *г* NaOH в воде добавляют за 3 часа 40,5 *г* $K_2S_2O_8$, через 48 час. подкисляют и отфильтровывают **XIII** (14,9 *г*), водн. р-р, промытый эфиром, нагревают 30 мин. с избытком конц. HCl и эфиром извлекают **XIV**, выход 8,7 *г*, т. пл. 124—125° (из воды), дибензоильное производное, т. пл. 87—88° (из сп.). 3,65 *г* **XIV** метилируют $(CH_3)_2SO_4$ в атмосфере N_2, получают **XV**, выход 3 *г*. 0,43 *г* **XV** восстанавливают со скелетным Ni в 100 *мл* этилацетата (3 *ат*) до **XVI**; N-бензоильное производное, т. пл. 169,5—170,5° (из 50%-ного сп.). Р-р 0,5 *г* неочищ. **XVI** в разб. H_2SO_4 диазотируют при 0° 0,2 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды и затем добавляют мочевину и NaJ, через 5 час. нагревают 2 часа при 100° и перегоняют с водяным паром **V**, выход 0,62 *г*. Приведен УФ-спектр **IV**.

Л. Бергельсон

847. Получение ацеталей в щелочной среде. Шмиц (Herstellung von Acetalen in alkalischem Medium. Schmitz Ernst), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 11, 375 (нем.)

Для получения диметилацеталей (**I**) р-р соответствующего альдегида (**II**) и теоретич. кол-ва $(CH_3)_2SO_4$ в CH_3OH прибавляют по каплям при 0° к небольшому избытку 2 н. водн. NaOH. Р-ция применима к CH_2O и тем **II**, которые имеют электроноотягивающую группу. Получены соответствующие **I** (приведены исходные **II**, выход **I** в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): 2-$NO_2C_6H_4CHO$, 85, 131,5—133/9, 1,5180; 3-$NO_2C_6H_4CHO$, 84, 145—146/9, 1,5246; 4-$NO_2C_6H_4CHO$, 85, 146—148/9 (т. пл. 28°), —; *п*-$C_6H_4(CHO)_2$, 61, 138—139/9 (т. пл. 53°), —; CH_2O, 43, 41,5—43,5/760, 1,5345.

Е. Феднева

848. Прямой синтез арил-β-хлорвинилкетонов. Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Карпейский М. Я., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 595—598

Описан удобный метод получения арил-β-хлорвинилкетонов ArCOCH=CHCl (**I**), где Ar = C_6H_5 (а), *п*-$CH_3C_6H_4$ (б), *п*-ClC_6H_4 (в), *о*-BrC_6H_4 (г), *п*-$NO_2C_6H_4$ (д), прямым взаимодействием ArCOCl с C_2H_2 в присутствии $AlCl_3$ в дихлорэтане. К охлажд. до 0° р-ру 100 *г* C_6H_5COCl в 100 *мл* дихлорэтана при перемешивании и охлаждении добавляют 95 *г* безводн. $AlCl_3$ (т-ра $<10°$), затем при сильном размешивании пропускают 6—7 час. C_2H_2 при 40—50°, выливают на лед, органич. слой отделяют, водн. извлекают $CHCl_3$ и получают **Iа**, выход неочищ. 65—70% (здесь и далее выходы в расчете на вошедший в р-цию ArCOCl), т. кип. 80—82°/0,5 *мм*; 85—87°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5860, d_4^{20} 1,2062. Аналогично получают (даны выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **Iб**, 70—75, 114—116/2, 1,5835, 1,1693; **Iв** (т-ра 30—40°), 68—70, 114—116/2, т. пл. 35,5—36,5° (из петр. эф.); **Iг** (т-ра 30—40°), 56,5—62, 118—122/1,5—2, т. пл. 45,5—46,5°. В полученный при ~20° из 30 *г* *п*-$NO_2C_6H_4COCl$, 26 *г* $AlCl_3$ в 70 *мл* дихлорэтана комплекс пропускают 8,5—9 час. C_2H_2, выливают на лед, соединенные вытяжки кипятят 4—5 час. с равным объемом насыщ. водн. $NaHCO_3$, органич. слой отделяют, упаривают в вакууме, остаток многократно извлекают кипящей смесью петр. эфира с этилацетатом. Из вытяжки получают **Iд**, выход неочищ. 57,5—60,2%, т. пл. 88,5—89° (из петр. эф.).

М. Карпейский

849. Конденсация альдегидов с кетонами. II. Синтез и термическое расщепление 1,5-дикетонов. Тиличенко М. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2503—2509

Изучалась конденсация CH_2O (**I**), CH_3CHO (**II**), пропионового (**III**) и изомасляного (**IV**) альдегидов с ацетофеноном (**V**) с образованием 1,5-дикетонов. Предложено называть эту р-цию дикетонной конденсацией. Дикетоны подвергались далее термич. расщеплению при 245—315°; при этом происходил разрыв С—С-связи, находящейся в β-положении к СО-группе. Легкость расщепления уменьшалась в ряду арилиден-, алкилиден-, метилендикетоны. Конденсация проводилась в условиях, описанных ранее (Докл. АН СССР, 1950, **74**, 951). Из 12 молей 34%-ного **I** и **V** получен метилендиацетофенон (**VI**), выход 33%, т. пл. 67—68°; диоксим, т. пл. 164—166°; ди-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 233° (разл.); из **II** получен этилидендиацетофенон (**VII**), т. пл. 72—73°; диоксим, т. пл. 166—168°; дисемикарбазон, т. пл. 208—209°, из **III**—пропилидендиацетофенон, т. пл. 85—86°; дисемикарбазон, т. пл. 207—209°; из **IV** — изобутилидендиацетофенон, т. пл. 140—141°. При действии $NH_2OH \cdot HCl$ на **VII** и HCl на диоксим **VII** получен 2,6-дифенил-4-метилпиридин (**VIII**), выход в первом случае 92%, т. пл. 66° (из сп.); пикрат, т. пл. 183,5—184,5°; **VIII**·HCl, т. пл. 199—204° (разл.); **VIII**·H_2SO_4, т. пл. 169—170°; **VIII**·HNO_3, т. пл. 172—174° (разл.). При термич.

расщеплении **VI** образуются **V** и смола, которая, вероятно, получилась полимеризацией винилфенилкетона. **VII** расщепляется на **V** и этилиденацетофенон, т. кип. 107—109°/8 *мм*; 129—131°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5586, d_4^{20} 1,0232; бензилидендиацетофенон (т. пл. 85°) — на **V** и бензальацетофенон; *n*-диметиламинобензилидендиацетофенон (т. пл. 124—125°) — на **V** и *n*-диметиламинобензальацетофенон, т. пл. 113—114° (из сп.); метилендипропиофенон (т. кип. 207,5—211,5°/2,5 *мм*)— на пропиофенон и изопропенилфенилкетон.

К. Пузицкий

850. **О редуктонах. Сообщение 38. Выделение ациредуктонов и их производных. Х а с с е л ь к в и с т** (Isolierung von aci-Reduktonen und Derivaten derselben. 38. Mitteilung über Reduktone. H a s s e l q u i s t H a n s), Arkiv. kemi, 1955, 8, № 4, 381—386 (нем.)

Подтверждено, что в монобензоилредуктоне $HOCH{=}C(CHO)OCOC_6H_5$ (I) (Arkiv. kemi, 1951, **3**, № 18, 140) бензоильный остаток находится у второго С-атома. 500 *мг* **I** смешивают с 10 *мл* лед. CH_3COOH и 280 *мг* $C_6H_5NHCH_3$ и оставляют при 20° до перехода **I** в р-р, прибавляют воды до появления слабой опалесценции, оставляют на 6 дней при 0° и получают анил $C_6H_5N(CH_3)CH = C(CHO)OCOC_6H_5$, т. пл. 151,5—152° (из этилацетата), идентичный с анилом из Na-соли монометиланилредуктона и C_6H_5COCl (Cocker и др., J. Chem. Soc., 1950, 2052). При добавлении $Co(NO_3)_2$ и насыщ. р-ра CH_3COONa к водн. р-ру $KOHC{=}C(OH)CHO$ (так называемый редуктон1-) получена кобальтовая соль $HOCoOCH{=}C(OH)CHO$. Аналогично получены Ba- и Pb-соли. Показано, что дегидроаскорбиновая к-та (II) в щел. р-рах образует два новых ендиола, которые были разделены с помощью хроматографии на бумаге. К р-ру 0,82 *г* **II** в 5 *мл* воды добавляют 2 *г* CH_3COONa и нагревают при 65° до прекращения выделения CO_2, подкисляют до pH 6 и хроматографируют на бумаге (Munktell OB), растворитель: 4 ч. *н*-C_4H_9OH, 1 ч. лед. CH_3COOH, 1 ч. воды, получают *аци*-редуктон-IV, $R_f = 0{,}18$, $\lambda_{макс}$ 260 *мμ*, и *аци*-редуктон-V, $R_f = 0{,}32$, $\lambda_{макс}$ 262,5 *мμ*. К 1,74 *г* **II** в 10 *мл* воды в токе N_2 добавляют 10 *мл* 2 н. NaOH, нагревают 1 мин., добавлением CH_3COOH доводят pH до 7, упаривают в эксикаторе, экстрагируют CH_3OH. В р-ре CH_3OH ендиол не содержится. В остатке хроматографией на бумаге обнаруживают редуктон с $R_f = 0{,}18$ и следы редуктона с $R_f = 0{,}32$. Показано, что полученный из этилового эфира бензоилмолочной к-ты, т. кип. 195°/30 *мм*, и бензилового эфира бензоилгликолевой к-ты (**III**), как описано ранее (Micheel, Haarhoff, Liebigs Ann. Chem., 1940, 545, 28), 3,4-диокси-5-метилтетрон, т. пл. 176—177°, идентичен *аци*-редуктону-III, образующемуся из **II** в кислых р-рах. **III** получают при кипячении смеси 12 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$, 10 *г* C_6H_5COONa, 1 *г* NaJ и 60 *мл* ацетона в течение 2 дней, выход 15 *г*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 26158.

Ю. Волькенштейн

851. **Обратимое монодиалкилирование алкилгалогенидами в жидком аммиаке в присутствии щелочных амидов. Однозначное моноалкилирование α-фенилэтил- и бензгидрилхлоридами. Х а у с е р, Б р е й с е н** (Mono-versus dialkylation of phenylacetonitrile with alkyl halides by alkali amides in liquid ammonia. Esclusive monoalkylation with α-phenylethyl and benzhydryl chlorides. H a u s e r C h a r i e s R., B r a s e n W a l l a c e R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 494—497 (англ.)

Алкилирование $C_6H_5CH_2CN$ (**I**) в присутствии $NaNH_2$ (или KNH_2) в смеси эфира с жидким NH_3 действием CH_3J или $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**) приводит к смеси соответственно $C_6H_5CH(CH_3)CN$ (**III**) с $C_6H_5C(CH_3)_2CN$ (**IIIa**) и $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CN$ (выход 33%, т. кип. 134—135°/0,5 *мм*) с $C_6H_5C(CH_2C_6H_5)_2CN$ (**IV**) (выход 30%, т. кип. 185—186°/0,5 *мм*), тогда как при действии на **I** $C_6H_5CHClCH_3$ (**V**) или $(C_6H_5)_2CHCl$ (**VI**) в тех же условиях образуются исключительно моноалкилпроизводные (соответственно (*эритро*-**VII**), выход 99%, т. пл. 132,5—133,5° (из водн. ацетона) и (**VIII**), выход 99%, т. пл. 99,5—100,5° (из CH_3OH); **VIII** при гидролизе (48 час., KOH в водн. $CH_3O(CH_2)_2OH$)) дает амид α,β,β-трифенилпропионовой к-ты, выход 87%, т. пл. 205—206°). Взаимодействие **I** и **V** в эфире приводит к смеси почти равных кол-в *эритро*-(выход 30%) и *трео*-**VII**, выход 29%, т. кип. 125°/0,4 *мм*, т. пл. 35—36°, $n^{25}D$ 1,5632. Авторы объясняют образование **IIIa**, **IV** и **I** существованием равновесия $C_6H_5CHRCN + C_6H_5CHNaCN \rightleftarrows I + C_6H_5CRNaCN$. В случае **V** и **VI** скорость р-ции диалкилирования значительно меньше скорости р-ции моноалкилирования. При взаимодействии **VIII**, KNH_2 и **VI** получен α,α-дибензгидрилфенилацетонитрил, выход 33%, т. пл. 212—213° (из сп.). Разделение смеси **I**, **III** и **IIIa** и определение их выхода проведены действием C_6H_5CHO с образованием из **I** α,β-дифенилакрилонитрила (выход 21%, т. пл. 86—87° (из CH_3OH)) и последующем гидролизе остатка действием KOH до α-метилфенилуксусной к-ты (**IX**) (выход 50%, т. кип. 131—132°/4,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5213), α,α-диметилфенилацетамида (выход 7%, т. пл. 158—159° (из ацетона)) и **IIIa**, выход 12%, т. кип. 92—93°/5,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5030. **IX** идентифицирована последовательным превращением в ее амид (выход 83%, т. пл. 94,5—95,5° (из бзл.-петр. эф.)) и **III**, выход 84,5%, т. кип. 91,5—92,5°/5,6 *мм*, $n^{26}D$ 1,5095. Строение **IV** подтверждено гидролизом ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) с последующей обработкой $NaNO_2$ до α,α-дифенилуксусной к-ты (т. пл. 124—125°) и образованием при взаимодействии **IV** с KNH_2 в смеси жидкого NH_3 и эфира 1,2,3-трифенилпропилена, циклизующегося в 1,2-дифенилинден (выход 10%, т. пл. 175,5—176°). Найдено, что метилирование **I** в эфире приводит к снижению выхода **IIIa**.

В. Зарецкий.

852. **Получение 2,6-диметоксибензойной кислоты. К р е й х у н а с** (The preparation of 2,6-dimethoxybenzoic acid. K r e u c h u n a s A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 368—369 (англ.)

$2,6\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3COOH$ (**I**) получена метилированием 2-метилрезорцина (**II**) до $2,6\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CH_3$ (**III**) и окислением последнего. 0,6 моля **II** и 2,4 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 200 *мл* CH_3OH обрабатывают 2,4 моля CH_3ONa в 600 *мл* CH_3OH 2 часа при 25—30°, кипятят 30 мин., отгоняют 650 *мл* CH_3OH, после охлаждения добавляют 600 *мл* воды, маслообразный продукт отделяют фильтрованием и перегоняют, выход **III** 87,4%, т. кип. 219—220°/731 *мм*, т. пл. 39—40,5° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,33 моля **III**, 125 *мл* пиридина и 400 *мл* воды обрабатывают при перемешивании 1 молем $KMnO_4$ (1 час, 45—50°), перемешивают при той же т-ре 2 часа, оставляют на ~ 12 час., отфильтровывают, осадок промывают 150 *мл* воды, от фильтрата отгоняют в вакууме 300 *мл* воды, извлекают эфиром, водн. р-р обрабатывают 100 *г* 40%-ной H_2SO_4, получают **I**, выход 55,8%, т. пл. 187,5—188,5° (из дихлорэтана).

Е. Феднева

853. **Новый синтез α-резорциловой кислоты. Г р а д у э л л, М а к - Г у к и н** (A novel synthesis of α-resorcylic acid. G r a d w e l l W. T., M c G o o k i n A.), Chemistry and Industry, 1956, № 18, 377 (англ.)

Флороглюцин при обработке KCN и разб. H_2SO_4 дает моноциангидрин кетоформы $CH_2C(OH){=}CHC(OH){=}CHC(OH)CN$, т. пл. 215° (из сп.), который при нагре-

вании с конц. HCl на водяной бане гидролизуется и дегидратируется с образованием α-резорциловой к-ты, т. пл. 235°; диацетат, т. пл. 161°. Е. Феднева

854. О некоторых новых соединениях — продуктах автоконденсации хлористого фенилацетила по реакции Фриделя — Крафтса. Шмитт, Буатар (Sur quelques combinaisons nouvelles issues de l'autocondensation du chlorure de phénylacétyle selon la réaction de Friedel — Crafts. Schmitt Josef, Boitard Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1033—1036 (франц.)

При аутоконденсации фенилацетилхлорида (**I**) по Фриделю — Крафтсу образуются: дезоксибензоин-4-уксусная к-та (**II**), дезоксибензоин-3-уксусная к-та (**III**) и фенилацетил-4'-дезоксибензоин-4-уксусная к-та (**IV**). К р-ру 62 *г* **I** в 60 *г* CS_2 добавлено 26 *г* $AlCl_3$ и через 30—60 мин. постепенно 100 *мл* CH_3OH и 500 *мл* воды; после отгонки р-рителя водн. слой декантирован и остаток экстрагирован 100 *мл* C_6H_6; получены 1-я фракция, т. кип. 200—220°/15 *мм* (метиловый эфир фенилуксусной к-ты), 2-я фракция, т. кип. 210—230°/1 *мм* и 3-я фракция, т. кип. 300—350°/1 *мм*. Из 2-й фракции выделено 10 *г* метилового эфира **II**, т. пл. 99° (из сп.), а из маточного р-ра после разгонки и омыления щелочью получена (через семикарбазон) **III**, т. пл. 96° (из эф.-петр. эф.). Из 3-й фракции выделено 1,5 *г* метилового эфира **IV**, т. пл. 180° (из бзл.), который получен также при разгонке остатка после экстракции реакционной смеси. Метиловый эфир **II** при омылении дал **II**, т. пл. 138° (из бзл.), строение которой доказано окислением $KMnO_4$ до бензойной и терефталевой к-т, а также декарбоксилированием (30 мин., 270°) до 4-метилдезоксибензоина. Строение **III** доказано окислением $KMnO_4$ до бензойной и изофталевой к-т. Из метилового эфира **IV** омылением получена **IV**, т. пл. 211° (из диоксана), которая при 270°/12 *мм* (30 мин.) дала 4-метилфенилацетил-4-дезоксибензоин. Л. Песин

855. О некоторых новых соединениях — продуктах смешанной конденсации фенилацетилхлорида и о дальнейшей их конденсации с подходящими ароматическими соединениями в условиях реакции Фриделя — Крафтса. Шмитт, Сюке, Комуа (Sur quelques combinaisons nouvelles issues de la condensation mixte du chlorure de phénylacétyle sur lui-même et sur un support aromatique approprié dans les conditions de la réaction de Friedel—Crafts. Schmitt Josef, Suguet Michel, Comoy Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1055—1059 (франц.)

Фенилацетилхлорид (**I**) под действием $AlCl_3$ претерпевает межмолекулярную самоконденсацию, в результате которой получаются дезоксибензоины с более или менее длинными цепями. Для обрыва цепи конденсации и определения синтезированных соединений предложена р-ция дальнейшей конденсации по Фриделю — Крафтсу с подходящим ароматич. соединением. Таким путем получены 4- и 3-фенацилдезоксибензоин (**II**, **III**), 4'-фенилацетил-4-фенацил-(**IV**), 4-(*n*-метилфенацил)-(**V**), 3-(*n*-метилфенацил)-(**VI**), 4'-фенилацетил-4-(*n*-метилфенацил)-(**VII**), 4-(*n*-метоксифенацил)-(**VIII**), 3-(*n*-метоксифенацил)-(**IX**) и 4'-фенилацетил-4-(*n*-метоксифенацил)-дезоксибензоин (**X**). К р-ру 186 *г* **I** в 180 *мл* CS_2 добавлено 78 *г* $AlCl_3$, через 40 мин. при∼20° введено постепенно 300 *мл* сухого C_6H_6 и 78 *г* $AlCl_3$; после кипячения 30 мин. и разложения комплекса HCl (к-той), отгонки р-рителя, промывки C_6H_6 получено 60 *г* твердого в-ва, из которого фракционированием в вакууме выделен **IV**, выход 6 *г*, т. кип. 300—390°/0,5 *мм*, т. пл. 255—256° (из анизола); восстановлением по Кижнеру — Вольфу **IV** переведен в 4,4'-(дифенилэтил)-дибензил, т. кип. 245°/0,2 *мм*, т. пл. 132—134°; из р-ра в C_6H_6 выделен **II**, выход 30 *г*, т. кип. 330—380°/5 *мм*, т. пл. 180° (из толуола); восстановлением по Кижнеру — Вольфу **II** переведен в 4-фенилэтилдибензил, т. пл. 89° (из CH_3OH), а также выделен **III**, выход 12 *г*, т. пл. 80° (из эф.). Аналогичной конденсацией **I** и толуола получен **VII**, т. кип. 340°/0,2 *мм*, т. пл. 242—243° (из анизола), **V**, т. кип. 230°/0,2 *мм*, т. пл. 169—170° (из толуола), идентичный продукту декарбоксилирования 4'-фенилацетилдезоксибензоин-4-уксусной к-ты и **VI**, т. кип. 245—250°/1 *мм*, т. пл. 68° (из сп.). Аналогично из **I** и анизола получен **X**, т. пл. 247—248° (из анизола), **VIII**, т. пл. 175° (из толуола), и **IX**, т. кип. 240—260°/1 *мм*, т. пл. 66° (из эф.). Л. Песин

856. Синтез пластификаторов. IX. Смешанные эфиры диоксиметилксилола. Исии, Ямасита, Такэноути (可塑剤の合成研究 .第9報・ジオキシメチルキシレンの混酸エステル・石井義郎，山下雄也，竹之内正男），油脂化學協會誌， Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1953, **2**, № 4, 6—9 (япон.)

Конденсация 2,4-дихлорметил-*м*-ксилола (51 *г*) с ацетатом Na (23 *г*) и Na-солью каприловой к-ты (50 *г*) в ксилоле (200 *г*, кипячение 7 час.) в присутствии катализатора (1 *г*) приводит к образованию 2-ацетоксиметил-4-каприлоксиметил-*м*-ксилола (**I**), т. кип. 185—220°/5 *мм*; 106—107°/3 *мм*, и 2,4-дикаприлоксиметил-*м*-ксилола (**II**), т. кип. 220—260°/5 *мм*; соотношение между **I** и **II** зависит от природы используемого катализатора: гексаметилентетрамин и триэтаноламин благоприятствуют образованию **I**; триметиламин и пиридин — образованию **II**; в случае тритона-Б и триэтиламина образуются примерно равные кол-ва **I** и **II**. Аналогично **I** и **II** получены 2-ацетоксиметил-4-капринoксиметил-*м*-ксилол (**III**), т. кип. 129—130°/3 *мм*, и 2,4-дикапринoксиметил-*м*-ксилол (**IV**), т. кип. 255—276°/4,5 *мм*; 2-ацетоксиметил-4-лаурилоксиметил-*м*-ксилол (**V**), т. кип. 143—145°/2,5 *мм*, и 2,4-дилаурилоксиметил-*м*-ксилол (**VI**), т. кип. 260—293°/3 *мм*. **I**—**VI** испытаны в качестве пластификаторов поливинилхлорида. **I**, **III** и **V** обладают хорошими пластифицирующими свойствами, в то время как **II**, **IV** и **VI** не являются пластификаторами. Л. Яновская

857. Синтез пластификаторов. X. Пластификаторы типа сложных моноэфиров (3). Ямасита, Исии. XI. Синтез эфиров β-ароилпропионовой кислоты и γ-арилвалериановой кислоты и их пластифицирующие свойства. Мотоянаги, Ямасита, Исии. XII. Синтез пластификаторов из полиалкиленгликолей и их пластифицирующие свойства. Исии, Такадзава XIII. Синтез эфиров γ, γ'-тиодивалерьяновой кислоты из левулиновой кислоты. Исии, Такадзава. Ямасита, Камата, Ябэ (可塑剤の合研成究・第 10報.モノエステル系可塑剤・III. 山下雄也，石井義郎・第 11 報・β-Aroyl propionic acid及び γ-Aryl valeric acidの各重エステルの合成と可塑性能.本柳忠義，山下雄也，石井義郎・第 12 報・ポリアルキレングリコールエステル系可塑剤の合成及び可塑剤性能.石井義郎，高澤茂治.第13報.レブリン酸より,γ,γ-チオジキツ草酸エステルの合成.石井義郎，高澤茂治，山下雄也.鎌田進，谷部誠次郎），工業化學雑誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 811—814; № 11, 887—890; № 12, 945—949; 1954, 57, № 2, 156—158 (япон.)

Сообщение X. Получены 25 сложных эфиров общей ф-лы RCH_2OOCR', $RCOOR'$, RCH_2COOR', $R(CH_2)_2COOR'$, $RCH{=}CHCOOR'$, где $R = C_6H_5$, $\alpha - C_{10}H_7$ или α-фурил, а R' — алкильный радикал с числом атомов C от 3 до 12. Оценена пластифицирующая способность этих эфиров по отношению к поливинилхлориду определением механич. прочности, скорости гелеобразования (качественно) и морозостойкости. Сложные моноэфиры, содержащие ароматич. кольцо, являются лучшими пластификаторами, особенно арилацетаты.

Введение нафталинового кольца улучшает пластифицирующие свойства и морозостойкость, в то время как введение фуранового цикла сказывается неблагоприятно на этих свойствах.

Сообщение XI. Получено 11 β-ароилзамещ. пропионовых к-т $RCOCH_2CH_2COOR'$ (I) по р-ции Фриделя—Крафтса из 1 моля соответствующего ароматич. соединения, 1 моля янтарного ангидрида, 2 молей $AlCl_3$ и 10 молей р-рителя при ~ 0° (в большинстве случаев) и при продолжительности р-ции 1,5—6 час. Подобным же образом получены 4 γ-арилвалерьяновые к-ты $CH_3RCHCH_2CH_2COOR'$ (II) из 1 моля γ-валеролактона, 2 молей соответствующего ароматич. углеводорода и 1,05 моля $AlCl_3$ кипячением 6—30 мин. Этерификацию этих к-т спиртами (бутиловым, 2-этилгексиловым, лауриловым, бензиловым и нафтилкарбинолом) проводят кипячением смеси 0,1 моля к-ты, 0,15—0,3 моля спирта и 150—200 *мл* ксилола в течение 6 час. в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$(1—3% от веса к-ты). Вальцеванием и прессованием при 150° были получены образцы для испытаний из поливинилхлорида с добавкой одного из эфиров (50% от веса полимера) и Pb-соли стеариновой к-ты (3%). Получены следующие I (перечисляются R и соответствующие ему R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, d_4^{20}): C_6H_5 : $C_6H_5CH_2$, 59, 214—215/5, —; C_4H_9, 66, 168—169/5, 1,0007; C_8H_{17}, 64, 190—193/5, 1,0528; $CH_3C_6H_4$: $C_6H_5CH_2$, 53, 225—226/5, —; C_4H_9, 56, 174—175/4,5 1,0394; C_8H_{17} (Iа), 53, 201—205/4, 0,9980; $(CH_3)_2C_6H_3$: $C_6H_5CH_2$, 49, 235—250/4, —; C_4H_9, 63, 179—181/4,5, 1,0292; C_8H_{17}, 51, 220—223/5, 0,9939; 4-ClC_6H_4: $C_6H_5CH_2$, 59, 251—253/4, —; C_4H_9, 70, 190—195/3,5, —; C_8H_{17}, 53, 233—235/4,5, 1,0912; 4-$CH_3OC_6H_4$: $C_6H_5CH_2$, 35, 250—253/5, —; C_4H_9 (Iб), 42, 207—210/8, —; C_8H_{17} (Iв), 50, 220—225/3,5, 1,0375; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$: C_4H_9, 51, 240—245/4,5, 1,1373; $C_{10}H_7$: C_4H_9, 16, 210—218/5, 1,0922; 4-метоксинафтил: C_4H_9, 67, 240—243/3,5, 1,1339; 2-метокси-x-нафтил: C_4H_9, 40, 225—230/3,5, —; 3-аценафтил: C_4H_9, 40, 245—249/3,5, 1,1056. В том же порядке перечисляются данные о II: C_6H_5: $C_6H_5CH_2$, 64, 182—183/4,5, 0,9326; C_4H_9, 61, 144—145/4, 0,9620; C_8H_{17}, 85, 175—176/4, 0,9410; лаурил, 50, 210—218/3,5, 0,9159; нафтилметил, 35, 230—235/3,5, 1,0612; 4-$CH_3C_6H_4$: $C_6H_5CH_2$, 65, 188—189/3,5, 0,9258; C_4H_9, 64, 151—152/4, 0,9575; C_8H_{17} (IIа), 83, 193—194/4, 0,9375; лаурил, 47, 230—233/4, 0,9146; нафтилметил, 40, 240—250/4, 1,0827; x, y-$(CH_3)_2C_6H_3$: $C_6H_5CH_2$, 61, 190—195/3,5, 0,9201; C_4H_9, 74, 163—164,6, 0,9580; C_8H_{17} (IIб), 81, 227—229/5, 0,9330; лаурил, 48, 225—230/3,5, 0,9149; нафтилметил, 40, 250—270/3,5, —; 4-$CH_3COC_6H_4$: C_8H_{17}, 26, 187—192/3,5, —. Приведены значения прочности пластифицированного поливинилхлорида на разрыв и разрывного удлинения в процентах. Найдено, что соединениями, которые можно применять как пластификаторы, являются **Iа,б,в** и **IIа,б**.

Сообщение XII. Получены эфиры 6 гликолей (диэтиленгликоля (I), триэтиленгликоля (II), тетраэтиленгликоля (III), гексаэтиленгликоля (IV), трипропиленгликоля (V) и дипропиленмоноэтиленгликоля (VI)) и 5 к-т (масляной (VII), капроновой (VIII), каприловой (IX), каприновой (X) и бензойной (XI)) и определены их свойства. Этерификацию до образования диэфиров проводят нагреванием 0,35—0,8 моля гликоля и эквивалентного кол-ва к-ты при 115—160° в течение 1,5 часа в присутствии 150 *г* ксилола и 2 *г* n-толуолсульфокислоты. Перечисляются исходные в-ва, т. кип. в °С/*мм* и d_4^{20} полученных диэфиров: **I**, **IX**, 185—205/4, 0,9536; **I**, **XI**, 190—220/3,5, 1,1731; **II**, **VIII**, 180—205/4, 0,9860; **II**, **IX**, 210—230/4, 0,9629; **II**, **X**, 240—255/4, 0,9491; **II**, **XI**, 210—245/4, 1,1601; **III**, **VII**, 175—200/3,5, 1,0483; **III**, **VIII**, 220—240/4, 1,0002; **III**, **IX**, 235—255/3, 0,9750; **III**, **X**, 260—280/4, 0,9570; **IV**, **VIII**, 250—270/6,5, 1,0244; **IV**, **IX**, 270—280/7, 0,9890; **V**, **IX**, 215—235/4,5, 0,9410; **V**, **X**, 220—235/4, 0,9279; **V**, **XI**, 195—235/4, 1,1042; **VI**, **IX**, 185—200/3, 0,9507; **VI**, **X**, 235—240/4, 0,9332. Были изготовлены из поливинилхлорида образцы для испытаний с добавкой 30, 40, 50 и 60 ч. каждого эфира, 2 ч. Cd-соли стеариновой к-ты и 1 ч. Ba-соли стеариновой к-ты на 100 ч. полимера и были определены их прочность на разрыв, разрывное удлинение, термич. стойкость, морозостойкость и т. п. Г. Колесников

Сообщение XIII. Гидрированием левулиновой к-ты над скелетным Ni в щел. среде (78—90°, 50—95 *ат*, 1,5—3 часа) получен γ-валеролактон (I), выход 85—95%, т. кип. 86—88°/10 *мм*. 100 *г* **I** и 51 *г* Na_2S нагревают постепенно от 120 до 230° в течение 5,5 часа, отгоняют непрореагировавший **I**, добавляют 1 *л* воды, р-р кипятят, прибавляют 145 *г* 60%-ной H_2SO_4, смесь нагревают до 80°, перемешивают с активированным углем, фильтруют и перегоняют в вакууме, получают 49 *г* γ, γ′-тиодивалерьяновой к-ты (II), т. кип. 200—225°/5 *мм*. Эфиры **II** получены обработкой **II** C_4H_9OH или ксилолом в присутствии 4-$CH_3C_6H_4SO_3H$ при 112—118° в течение 10 час. (указаны в-во, выход в % (считая на **I**), т. кип. в °С/*мм* и d_4^{20}): бутиловый эфир **II** (**III**), 70, 197—206/7, 0,9906; 2-этилгексиловый эфир **II** (**IV**), 63, 240—263/5, 0,9571. Исследованы механич. свойства поливинилхлоридных образцов, пластифицированных **III** и **IV**, их теплоемкость, электрич. уд. сопротивление, устойчивость по отношению к влаге и газолину и антифризные свойства. **III** и **IV** являются хорошими антифризными пластификаторами.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11554. Katsuye Inouye

858. Синтез пластификаторов. XIV. Ступенчатые реакции у дихлорметилксилола. Исии, Ямасита, Такэноути (可塑剤の合成研究・第 14 報・ジクロルメチルキシレンの階段的反應について ・ 石井義郎, 山下雄也, 竹之內正男), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc., Japan, 1954, 3, № 2, 22—24 (япон.)

В продолжение предыдущей работы 200 *г* дихлорметил-*м*-ксилола нагревали (108—125°, 8 час.) с 114 *г* C_3H_7COONa в 300 *г* ксилола в присутствии 6 *г* $(CH_3)_3N$ и 6 *г* воды, разгонкой выделили 2-бутироксиметил-4-хлорметил-*м*-ксилол (I), выход 75%, т. кип. 160—175°/4 *мм*, d_4^{20} 1,0786. Аналогично получен 2-каприлоксиметил-4-хлорметил-*м*-ксилол (II), выход 47%, т. кип. 190—225°/6, 5 *мм*, 180—210°/3 *мм*, d_4^{20} 1,0179—1,0334. Взаимодействием **I** с Na-солями масляной и левулиновой к-т (115—140°, 6—8 час.) получены 2,4-дибутироксиметил-*м*-ксилол (**III**), выход 73%, т. кип. 170—192°/3 *мм*, d_4^{20} 1,0381, и соответственно 2-бутироксиметил-4-левулиноксиметил-*м*-ксилол (**IV**), выход 48%, т. кип. 180—215°/3 *мм*, d_4^{20} 1,0696; аналогично из **II** получены 2-каприлоксиметил-4-ацетоксиметил-*м*-ксилол (**V**) (130°, 16 час., в присутствии тритона-Б), выход 66%, т. кип. 200—220°/4 *мм*, и 2-каприлоксиметил-4-бутироксиметил-*м*-ксилол (**VI**), выход 40%, т. кип. 230—245°/5 *мм*, d_4^{20} 1,0345. При ведении р-ции между **I** и Na-солью каприловой к-ты в CH_3COOH (125°, 5 час.) выделяется масляная к-та и образуется **V**, выход 51%, т. кип. 200—207°/4,5 *мм*; при р-ции **II** с CH_3COONa в CH_3COOH (125°, 8 час.) получен также **V**, выход 84%, т. кип. 200—225°/5 *мм*; при р-ции **II** с C_3H_7COONa в масляной к-те (125—130°,5 час.) получен **VI** с выходом 66%. При нагревании **I** и **II** с *н*-бутанолом и *н*-октанолом (98—111° или 120—135°, 5—7 час.) в присутствии небольших кол-в KOH и воды образуются 2-бутироксиметил-4-бутоксиметил-*м*-ксилол (**VII**), т. кип. 170—185°/6 *мл*, d_4^{20} 1,0359, с примесью 2-бутоксиметил-4-оксиметил-*м*-ксилола (выход последнего зависит от

кол-ва KOH); 2-бутироксиметил-4-октилоксиметил-*м*-ксилол (**VIII**), т. кип. 160—198°/5,5 *мм*, d_4^{20} 1,0143, с примесью продукта омыления ацильной группы; 2-каприлоксиметил-4-бутоксиметил-*м*-ксилол (**IX**) т. кип. 172—185°/5 *мм*, d_4^{20} 1,0063, также с примесью продукта омыления ацильной группы; при ведении р-ции между **II** с *н*-бутанолом в присутствии малых кол-в KOH наряду с **IX** образовался бутиловый эфир каприловой к-ты. **III—IX** испытаны как пластификаторы для поливинилхлорида. Наилучшие пластифицирующие свойства показал **VII**, затем **V** и **III**. Л. Яновская

859. Синтез пластификаторов. XV. Пластификаторы типа сложных моноэфиров (V). Ямасита, Исии. XVI. Пластифицирующие свойства эфиров монокарбоновых кислот и ароматических спиртов. Ямасита, Исии, Такэноути, Такасава (可塑剤の合成研究. 第 15 報・モノエステル系可塑剤. V. 山下雄也，石井義郎. 第 16 報. 芳香族アルコールのモノカルボン酸エステルの可塑性能. 石井義郎，山下雄也，竹之内正男 . 高澤茂治），業工化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 665—667; 667—670 (япон.)

Сообщение XV. Проведено сравнение пластифицирующих свойств сложных эфиров типа ArCOOR, $ArCH_2CH_2COOR$ и $ArOCH_2COOR$ по отношению к поливинилхлориду определением механич. прочности и сравнением внешнего вида пластифицированных пленок. Найдено, что сложные эфиры, содержащие алифатич. цепи с числом атомов C более 12, плохо совмещаются со смолой и что наилучшие пластифицирующие свойства наблюдаются при введении нафталинового остатка и (или) метиленового остатка между ароматич. остатком и эфирной группой.

Сообщение XVI. Получены сложные эфиры общей ф-лы $RCOOCH_2Ar$, где RCOO — остатки капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, олеиновой, бензойной или левулиновой к-т, а Ar — фенильный, диметилфенильный или нафтильный радикал. Пластифицирующие свойства этих эфиров по отношению к поливинилхлориду были оценены сравнением механич. прочности, теплоотдачи и стойкости к действию масла или воды пластифицированных пленок. Полученные результаты показывают, что 1) эфиры к-т, более высших, чем миристиновая, являются плохими пластификаторами, 2) эфиры нафтилкарбинола обладают лучшими свойствами, чем эфиры бензилового или диметилбензилового спиртов, 3) эфиры лауриновой, каприновой и левулиновой к-т превосходят по пластифицирующим свойствам другие эфиры. Г. Колесников

860. Фенилциклогексилкарбинолы, обладающие антиспазмотической активностью. Харфенист, Маньян (Phenylcyclohexylcarbinols with antispasmodic activity. Harfenist M., Magnien E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 1060—1064 (англ.)

Описаны новые методы получения четвертичных оснований (**Iа—д**) и $(C_6H_{11})(C_6H_5)C(OH)CH_2CH_2N^+\cdot(C_2H_5)_3J^-$(**Iе**) обладающих антиспазмотич. активностью, из этиловых эфиров 3-фенил-(**IIа**) или 2-метил-3-фенил-(**IIб**) -3 - циклогексил-3-оксипропионовых к-т, полученных по Реформатскому из фенилциклогексилкетона (**III**) и этиловых эфиров бромуксусной (**IV**) или бромпропионовой к-т. **IIа** взаимодействием с 2 молями NH_2CH_3 в CH_3OH превращен в амид N-метил-3 фенил-3-циклогексил-3-оксипропионовой к-ты (**V**), который кипячением 41 час с $LiAlH_4$ восстановлен в 1-фенил-1-циклогексил-1-окси-3-метиламинопропан (**VI**), превращенный при р-ции с 1,4-дибромбутаном (**VII**) и K_2CO_3 в кипящем спирте в **Iа**. **IIа** и **IIб** восстановлены $LiAlH_4$ в 1-фенил-(**VIIIа**) и 2-метил-1-фенил-(**VIIIб**)-1-циклогексил-1,3-пропандиолы, этерифицированные *n*-толуолсульфохлоридом (**IX**) в C_6H_6 в присутствии пиридина при 20° в 1-фенил-(**Xа**) и 2-метил-1-фенил-(**Xб**) -1 - циклогексил- 3- *n*- толуолсульфонилпропанолы; при нагревании **Xа** с N-метилпирролидином (**XI**) или N-метилгексаметиленимином (**XII**) в спирте при 65—80° получены **Iб** и **в**; при нагревании же **Xа** с 2-метилгексаметиленимином (**XIII**) или $(C_2H_5)_2NH$ в CH_3OH, получены соответственно 3-(2-метилгексаметиленимино)-(**XIV**) и 3-диэтиламино-(**XV**)-I-фенил-I-циклогексилпропанолы, превращенные действием CH_3J в **Iг** и **Iе**. При попытке получения **XIV** и **XV** непосредственным взаимодействием **Xа** с 1,2-диметилгексаметиленимином или $N(C_2H_5)_3$ получены некристаллизующиеся в-ва. Аналогично из **Xб** и **XI** получен *n*-толуолсульфонат 1-метил - 1 - (3-фенил-3-циклогексил-3-окси-2-метилпропил)-пирролидиния (**XVI**). Если р-ция **VIIIа** с **IX** в присутствии пиридина проводится при нагревании, то образуется *n*-толуолсульфонат пиридиния и некристаллизующийся 1-фенил-1-циклогексил-3-хлорпропанол, превращающийся при р-ции с **XI** в **Iд**.

$$(C_6H_{11})(C_6H_5)C(OH)CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)RCH_2CH_2CH_2X^- \quad (Iа-д)$$

(N и конечный CH_2 соединены связью в цикл)

а $R = CH_2$, $X = Br$; б $R = CH_2$, $X = n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$;
в $R = CH_2CH_2CH_2$, $X = n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$;
г $R = CH(CH_3)CH_2CH_2$, $X = J$; д $R = CH_2$, $X = Cl$

При исследовании одного из возможных путей получения **I** синтезирован фенилциклогексилэтинилкарбинол (**XVII**), восстановленный (см. Lindlar H., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446) в фенилциклогексилвинилкарбинол т. кип. 100—101°/0,2 *мм*, $n^{25}D$1,5453. **XVII** не реагирует с **XI** в водн. *трет*-бутиловом спирте. К взвеси 401 *г* $AlCl_3$ в 1,15 *л* C_6H_6 добавляют в течение 20 мин. 286 *г* хлорангидрида циклогексанкарбоновой к-ты, кипятят 3,5 часа, выливают в 0,2 *л* конц. HCl со льдом, органич. слой перегоняют и получают **III**, выход 75%, т. пл. 55,5—57,3° (из скеллосольва). К 39,2 *г* Zn, протравленного HCl (к-той), приливают при кипении р-р 0,5 моля **III** и 0,6 моля **IV** в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, приливают насыщ. р-р 131 *г* NH_4Cl от органич. слоя отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте при 40°, осаждают водой, охлаждают до 10° и получают **IIа**, выход 127 *г*, т. пл. 55—57°. Аналогично получают **IIб**, выход 85,5%, т. пл. 40—45° (из пентана). 0,1 моля **IIа** и 0,209 моля NH_2CH_3 в 100 *мл* CH_3OH нагревают при 30—40°, отгоняют при 20° CH_3OH и NH_2CH_3 и получают **V**, выход 29,8 *г*, т. пл. 114—116° (из CH_3NO_2). Смесь 0,11 моля $LiAlH_4$, 0,037 моля **V** и 0,2 *л* эфира кипятят 41 час, приливают 11 *мл* воды и насыщ. р-р 9 *г* NH_4Cl и получают хлоргидрат **VI**, выход 9,1 *г*, т. пл. 202—204° (из CH_3OH-эф). Смесь **VI** (из 6,5 *г* хлоргидрата), 0,024 моля **VII**, 1,6 *г* K_2CO_3, 40 *мл* C_6H_6 и 0,2 *л* абс. спирта кипятят 21 час, фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в смеси спирт-C_6H_6(1 : 6) и осаждают эфиром **Iа**, выход 73%, т. пл. 191—195°. 27,5 *г* **IIа** и 5,7 *г* $LiAlH_4$ в 350 *мл* эфира кипятят 1,5 часа и получают **VIIIа**, выход 99,5%, т. пл. 93—94° (из гексана); аналогично получают **VIIIб**, т. пл. 141—142°. К охлажд. смеси 30 *г* **VIIIа**, 40,5 *г* пиридина и 40 *мл* C_6H_6 приливают в течение 10 мин. при т-ре $<$20° р-р 27 *г* **IX** в 40 *мл* C_6H_6, размешивают 6,5 часа, при 20° и получают **Xа**, выход 42,5 *г*, т. пл. 93—97° (из бзл.-гексана). Смесь 9,6 *г* **VIIIа**, 12,2 *г* пиридина и 45 *мл* C_6H_6 и 8,1 *г* **IX** в 25 *мл* C_6H_6 оставляют на 3 дня, разбавляют 225 *мл* C_6H_6, оставляют на 11 дней при 20° и выделяют **Xб**, выход 11,7 *г*, т. пл. 100—103° (из бзл.-гексана). Смесь 3,89 *г* **Xа**, 1,7 *г* **XI**, 18 *мл* абс. спирта и следов фенола нагревают 4 дня при 65—

80°, приливают C_6H_6 и эфир и получают **Iб**, выход 3,9 *г*, т. пл. 168,3—169°. Аналогично из **Xa** и **XII** получают **Iв**, выход 70%, т. пл. 174—175° (из абс. сп.-эф.) 11,7 *г* **Xa** и 6,8 *г* **XIII** в 0,1 *л* CH_3OH нагревают 5 дней при 80°, отгоняют большую часть CH_3OH, остаток встряхивают с эфиром и р-ром $NaHCO_3$, эфирный слой извлекают разб. HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают эфиром, затем C_6H_6 **XIV**, выход 7,3 *г*. 7,3 *г* **XIV** и 6,4 *г* CH_3J в 30 *мл* CH_3OH нагревают 2 дня при 80°, оставляют на 3 дня при 20°, отгоняют р-ритель, к остатку добавляют эфир, продукт растворяют в CH_3OH, встряхивают 2 часа с AgCl (из 8,9 *г* $AgNO_3$) и получают **Iг**, т. пл. 225—228° (разл., из CH_3OH-ацетона). 7,77 *г* **Xa** и 2,92 *г* $NH(C_2H_5)_2$ в 100 *мл* CH_3OH нагревают 3 дня при 80°, затем оставляют на 5 дней при 20°, р-р концентрируют до 0,5 объема, встряхивают с C_6H_6 и разб. HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают эфиром **XIV**, выход 3,2 *г*, хлоргидрат, т. пл. 182—185° (из CH_3OH-эф). 3. *г* **XV** и 4 *г* C_2H_5J в 30 *мл* абс. спирта оставляют в темноте на 9 дней при 20°, перегоняют и получают **Iе**, т. пл. 175—178° (из CH_3OH-эф), 6 *г* **Xб** и 2,6 *г* **XI** в 80 *мл* CH_3OH нагревают 13 дней при 40°, отгоняют р-ритель и **XI** при 100°, остаток растворяют в миним. кол-ве CH_3OH, добавляют эфир, осадок извлекают кипящим этилацетатом, по охлаждении отделяют *n*-толуолсульфонат N-метилпирролидиния, выход 1,76 *г*, маточные р-ры упаривают досуха и получают **XVI**, выход 1,4 *г*, т. пл. 156—158° (из CH_3OH-эф. и этилацетата) К 2 *л* жидкого NH_3 по возможности быстро добавляют 23 *г* Na, пропускают со скоростью 3 *л/мин* охлажд. твердой CO_2 небольшой избыток C_2H_2, приливают по каплям 150 *г* **III** в 0,2 *л* эфира, добавляют 0,5 *л* эфира, через 5 час. добавляют еще 0,5 *л* эфира, размешивают ~16 час., нагревают до удаления NH_3, подкисляют 25%-ным р-ром CH_3COOH до pH 4—5 и из эфирного слоя получают **XVII**, выход 167 *г*, т. кип. 109°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5469.

Д. Витковский

861. **4-диметиламинобензальдегид. Часть 1.**— (4-dimethylaminobenzaldehyde. Part. I.—), Lab. Practice, 1956, 5, № 6, 222—225 (англ).

Обзор. Библ. 77 назв.

М. Атабекова

862. **Синтез диэтилацеталя α-амино-о-толуолового альдегида и попытка его превращения в псевдоизоиндол.** **Борнстейн, Биделл, Драммонд, Козлоски** (The synthesis of α-amino-o-tolualdehyde diethylacetal and its attempted conversion to pseudoisoindole. Bornstein Joseph, Bedell Stanley F., Drummond Paul E., Kosloski Clement L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 83—86 (англ).

Описана попытка получения псевдоизоиндола нагреванием эквимолярных кол-в диэтилацеталя α-амино-*о*-толуилового альдегида (**I**) и $AlCl_3$ в атмосфере N_2 в течение 25 мин. при 155°, причем выделены неисследованный полимер и спирт; различные видоизменения условий также не увенчались успехом. **I** синтезирован конденсацией фталида с фталимидом-К (**II**) в α-фталимидо-*о*-толуиловую к-ту (**III**), хлорангидрид которой (**IIIa**) восстановлен над $Pd/BaSO_4$ в α-фталимидо-*о*-толуиловый альдегид (**IV**), превращенный действием спирт. р-ра этилового эфира ортомуравьиной к-ты (**V**) в присутствии $FeCl_3$ в диэтилацеталь (**VI**), нагреванием которого со спирт. р-ром гидразингидрата получен **I**, с общим выходом 25%. Строение **I** подтверждено данными ИК-спектра; строение **III**— встречным синтезом ее этилового эфира (**IIIб**) (полученного также р-цией **III** с диазоэтаном) из этилового эфира α-бром-*о*-толуиловой к-ты (**VII**) и **II**. **III** гидролизована р-ром щелочи в α-(*о*-карбоксибензамидо)-*о*-толуиловую к-ту (**VIII**), из которой при нагревании с лед. CH_3COOH регенерируется **III**, образующаяся также с частичным разложением при нагревании **VIII** без р-рителя выше т-ры плавления. Строение **VIII** доказано гидролизом при кипячении 27 час. со смесью конц. HCl и CH_3COOH (2 : 1) в фталевую к-ту и фталимидин. 0,745 моля фталида, 0,811 моля **II** и 0,5 *л* диметилформамида (**IX**) кипятят 6 час., охлажд. р-р постепенно вливают в смесь 0,3 *л* CH_3COOH и 0,5 *л* воды, размешивают 30 мин., осадок кипятят с 60%-ным спиртом и получают **III**, выход 59%, т. пл. 266—267° (из C_2H_5COOH). 0,355 моля **III** и 1,51 моля $SOCl_2$ кипятят 4 часа, приливают 0,1 *л* C_6H_6, кипятят 1 час, отгоняют C_6H_6 и $SOCl_2$ и получают **IIIa**, выход 92%, т. пл. 183,5—184,8° (из бзл.). В кипящую суспензию 15 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ в 0,7 *л* ксилола, содержащего 1,5 *мл* хинолин-S-регулятора, пропускают H_2, отгоняют 20 *мл* р-рителя, добавляют 0,323 моля **IIIa**, кипятят 6,5 часа и из р-ра выделяют **IV**, выход 82%, т. пл. 183—185°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 259,5—260° (из CH_3COOH). 0,26 моля **IV**, 0,297 моля **V**, 150 *г* абс. спирта и 0,1 *г* $FeCl_3$ кипятят 2,5 часа и охлаждением в холодильнике ~16 час. выделяют **VI**, выход 80%, т. пл. 73—73,5° (из петр. эф.). К 6,5 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 275 *мл* спирта добавляют 0,103 моля **VI**, кипятят 1,5 часа, охлаждают, встряхивают с 250 *мл* эфира и р-ром 30 *г* KOH в 175 *мл* воды и получают **I**, выход 70%, т. кип. 105—106/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5059; фенилтиоуретан, т. пл. 95,6—96,3° (из сп.) 0,115 моля **VII** и 0,222 моля **II** в 0,2 *л* **IX** размешивают 30 мин., нагревают 1 час при 60°, выливают в 250 *мл* воды и извлекают $CHCl_3$ **IIIб**, выход 70%, т. пл. 135,2—136° (из 60%-ного сп.). 0,097 моля **IIIб**, 0,1 *л* 98—100%-ной HCOOH и 1 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 2 часа, р-р концентрируют, приливают 150 *мл* воды и отделяют **III**. 17,8 ммоля **III** в р-ре 2 *г* NaOH в 30 *мл* воды подкисляют разб. HCl, оставляют на 4 часа при 20° и отделяют **VIII**, выход 94%, т. пл. 186—212° (из 60%-ного сп).

Д. Витковский

863. **Получение 3-ацетиламино-2, 4, 6-трийодбензойной кислоты.** **Аппел, Хендерсон** (Obtencion del acido 3-acetilamino-2,4,6-triyodo-benzoico. Appel H. H., Henderson D. P.), Bol. soc. chilena quim., 1954, 6, № 1, 13—15 (исп.; рез. англ).

Детально отработан синтез 3-ацетамино-2,4-6-трийодбензойной к-ты (**I**) по схеме: бензойная к-та (**II**) →*м*-нитробензойная к-та (**III**) →*м*-аминобензойная к-та (**IV**)→3-амино-2,4,6-трийодбензойная к-та (**V**)→(**I**). Методы синтеза **I**, **III**, **IV** и **V** модифицированы и значительно улучшены. К 250 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при <80° смесь 100 *г* **II** и 200 *г* KNO_3(50—60 мин.), нагревают 10—15 мин. при 90°, отделяют кристаллы; полученную смесь орто-изомера и **III** растворяют при нагревании в р-ре 130 *г* $Ba(OH)_2$ и 200 *мл* воды, разбавляют при нагревании до 5 *л*, из фильтрата при охлаждении выделяется Ba-соль **III**, из которой разложением HCl (1 : 20) выделяют **III** с выходом 58—60%. К смеси 42,5 *г* гранулированного Sn и 20 *г* **III** прибавляют по частям 100 *мл* конц. HCl (40—50 мин.), разбавляют 120—140 *мл* воды, нагревают до растворения двойной соли, фильтрат упаривают до 60—70 *мл*, получают $IV \cdot HCl \cdot SnCl_2$, выход 90—95%. 13,25 *г* этой двойной соли обрабатывают р-ром 11 *г* K_2CO_3 в 25 *мл* воды, фильтрат разбавляют до 900 *мл* и подкисляют 100 *мл* конц. HCl. К полученному р-ру **IV** добавляют р-р 13 *г* J_2 в 40 *мл* 21,6%-ного KOH + 4,7 *г* KJO_3 в 120 *мл* воды, разб. до 1 *л*, в течение 2 час. при 30°, получают **V**, выход 90—96%. Р-р 10 *г* **V** в 110 *мл* 1%-ного Na_2CO_3 и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ взбалтывают 1 час при 20° получают **I**, выход 68—70%, т. пл. 277—279° (из водн. сп.) Для очистки **I** растворяют в 100—110 *мл* 1%-ного Na_2CO_3, разбавляют до 400 *мл*, добавляют медленно 20—25 *мл* HCl (1 : 20), фильтруют, вновь добавляют понемногу 5—8 *мл* HCl, фильтруют,

сразу вводят 10—15 *мл* HCl и осаждают всю чистую **I**.

Э. Гомес

864. Исследования в области теории красителей. Сообщение II. Триарилметановые красители дифенилового ряда. Тейлакер, Бергер, Поппер (Untersuchungen zur Farbstofftheorie: Triarylmethanfarbstoffe der Biphenylreihe, II. Theilacker Walter, Berger Wilhelm, Popper Peter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 970—983 (нем).

Получены фениловые гомологи карбинолов кристаллич. фиолетового — три-4′-диметиламинодифенилил-4-карбинол (I) и малахитового зеленого—фенил-ди-4′-диметиламинодифенил-4-карбинол (II). Синтез **I** осуществляют восстановлением 4,4′-ди-(*п*-нитрофенил)-бензофенона (III), метилированием 4,4′-ди-(*п*-аминофенил)-бензофенона (IV) и конденсацией 4,4′-ди-(*п*-диметиламинофенил)-бензофенона (V) с магнийпроизводным (**VIa**) 4-иод-4-диметиламинодифенила (VI). Получить **III** по Фриделю — Крафтсу из *п*-нитродифенила (**VII**) и $COCl_2$ р-цией **VII** с хлорангидридом (**VIIIa**) 4′-нитродифенилкарбоновой-4-к-ты (**VIII**) или нитрованием ди-дифенилкетона не удается. **III** получают р-цией **VIIIa** с дифенилом с последующим нитрованием 4-фенил-4′-(*п*-нитрофенил)-бензофенона (**IX**). Синтез **II** осуществляют конденсацией **VIIIa** с C_6H_6, восстановлением 4-нитро-4′-бензоилдифенила (X), метилированием 4-амино-4′-бензоилдифенила (XI) и конденсацией 4-диметиламино-4′-бензоилдифенила (XII) с **VIa**. **I** и **II** растворяются в конц. H_2SO_4 с темно-красным окрашиванием. Р-ры **I** и **II** в лед. CH_3COOH почти бесцветны при 20°, а при нагревании окрашиваются в сине-зеленый и соответственно зеленый цвет благодаря образованию кислых солей красителей типа трифенилметановых. К р-ру 0,4 моля ди-дифенилкетона в 80 *мл* конц. H_2SO_4 медленно, при 5—7°, приливают 0,2 моля дымящей HNO_3, оставляют на 12 час., выливают на воду со льдом и выделяют 4,4′-ди-(*п*-нитрофенил)-2,2′-динитробензофенон, выход 30%, т. пл. 223—224°. Смесь 6 ч. **VIII** и 5 ч. PCl_5 оставляют на 8 час., затем 8 час. нагревают при 100°, отгоняют $POCl_3$ и получают **VIIIa**, т. пл. 192—193° (из бзл.-лигр.). 19 *г* **VIIIa** нагревают 4 часа с 100 *мл* C_6H_6 и 15 *г* $AlCl_3$; C_6H_6 отгоняют, остаток обрабатывают льдом и HCl (1 : 1), и выделяют **X**, выход 68%, т. пл. 156—157° (из ацетона). 100 *г* **VII**, 125 *г* $AlCl_3$ и 220 *г* C_6H_5COCl растворяют в 400 *мл* $C_6H_5NO_2$, нагревают 6 час. до 100°, 3 часа до 150° и 5 час. до 170°, по охлаждении выливают в разб. HCl (1 : 1) и получают **X**, выход 40%. Восстановлением **X** $SnCl_2$ в конц. HCl при 100° получают **XI**, выход 73%, т. пл. 143—144°. 2 *г* **XI**, 4 *г* K_2CO_3 и 46 *г* CH_3J нагревают в автоклаве 3 часа при 210°; отгоняют CH_3J и получают иодистый триметил-(4′-бензоилдифенил-4-ил)-аммоний, выход 46%, из которого при нагревании в спирте получают **XII**, выход 41%, т. пл. 182—183° (из сп.). При метилировании **XI** в р-ре α-метилнафталина (**XIII**) действием $(CH_3)_2SO_4$ и 40%-ного р-ра NaOH при 160° получают **XII** с выходом 16%; побочно выделяют 4-метиламино-4′-бензоилдифенил, выход 45%, т. пл. 175°. 10 *г* **VIIIa**, 6 *г* дифенила и 5,2 *г* $AlCl_3$ в 90 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают по 1 часу при 120, 130 и 140°, по охлаждении разлагают водой и выделяют **IX**, выход 69%, т. пл. 258—259° (из лед. CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 288—290° (из $CH_3COCH_2COOC_2H_5$). К смеси 4 *г* **IX**, 170 *мл* конц. H_2SO_4 и 30 *мл* лед. CH_3COOH, при—5° приливают по каплям р-р 1,15 *г* KNO_3 в смеси H_2SO_4 и CH_3COOH, через несколько часов (0°) разлагают льдом и получают **III**, выход 55%, т. пл. 243° (из *н*-бутанола). 0,33 *г* **III** в 100 *мл* анизола (**XIV**) гидрируют над 18 *мг* Pt (из PtO_2) при 70° и получают 4-(*п*-нитрофенил)-4′-(*п*-аминофенил)-бензофенон, выход 65%, т. пл. 308—310° (из C_6H_5Cl). 1 *г* **III** в 100 *мл* **XIV** гидрируют над Pt (из 55 *мг* PtO_2) при 145° и получают **IV**, выход 80%, т. пл. 252—254° (из C_6H_5Cl); при восстановлении **III** в циклогексаноле (**XV**) Fe-стружкой и конц. HCl при 140—150° получают **IV** с выходом 58%. Р-р 0,73 *г* **IV** в 50 *мл* диоксана смешивают с 180 *мл* разб. HCl (1 : 1) при—5°, диазотируют 0,5%-ным р-ром $NaNO_2$, через несколько часов добавляют 1 *г* мочевины, обрабатывают р-ром 10 *г* Cu_2Cl_2 в 100 *мл* конц. HCl, нагревают до 100° и получают 4,4′-ди-(*п*-хлорфенил)-бензофенон, т. пл. 280—281° (из бзл.). 5,6 *г* **IV** в 450 *мл* **XIV** нагревают при 150—160° с р-ром 60 *г* NaOH в 130 *мл* воды, в течение 3 час. приливают 75 *г* $(CH_3)_2SO_4$; **XIV** отгоняют с паром и получают **V**, выход 52%, т. пл. 295—300° (из C_6H_5Cl). К кипящему р-ру 10 *г* 4-йод-4′-нитродифенила в 200 *мл* **XV** добавляют в течение 2 час. порциями 17,5 *г* Fe-стружки и 125 *мл* конц. HCl и выделяют 4-йод-4′-аминодифенил-(**XVI**), выход 83%, т. пл. 167° (из сп.). Метилированием р-ра 7,5 *г* **XVI** в 75 *мл* **XIII** и 75 *мл* 50%-ного р-ра NaOH действием 35 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ получают **VI**, т. пл. 224° (из лед. CH_3COOH), выход 74%. К **VIa** (из 2,5 *г* **VI** в 100 *мл* тетрагидрофурана (**XVII**)) добавляют в атмосфере N_2 2,2 *г* **XII** в 20 *мл* **XVII**, кипятят 24 часа, отгоняют **XVII**, остаток выливают в р-р NH_4Cl и выделяют 3,3 *г* осадка, т. пл. 140—160°, из которого дробной кристаллизацией из толуола выделяют **II**, выход 11%, т. пл. 218° (из бзл.-циклогексана). К р-ру **VIa** (из 5 *г* **VI** в 50 *мл* **XVII**) в атмосфере N_2 постепенно добавляют 0,9 *г* **V**, кипятят 12 час., выливают в р-р NH_4Cl и выделяют **I**, т. пл. 160—180° (разл.; из бзл-циклогексана). Сообщение I, см. Chem. Ber., 1951, 84, 204, А. Евдокимов-Скопинский

865. Арил-2-галогеналкиламины. Часть XVI. Получение производных 4-(ди-2-хлоралкил)-аминоазобензола. Росс, Уорик (Aryl-2-halogenoalkylamines, Part XVI. The preparation of derivatives of 4-[di-(2-chloroalkyl)-amino]azobenzenes. Ross W. C. J., Warwick G. P.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1364—1369 (англ.)

С целью изыскания в-в, продукты превращения которых в организме легко гидролизуются и обладают противоопухолевой активностью, синтезирован ряд соединений типа, *п*-$(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_5$ (**I**), а также *п*-$[ClCH(CH_3)CH_2]_2NC_6H_4N{=}NC_6H_5$ (**II**) с различными заместителями в ядре между атомами N (в дальнейшем обозначение 2 и 3, считая от атома C, связанного с N_2-группой) и в концевом бензольном ядре (обозначение 2′, 3′ и 4′). В большинстве случаев **I** синтезированы сочетанием соответствующей диазониевой соли с $C_6H_5N(CH_2CH_2Cl)_2$ (**III**) или с орто- или пара-замещ. **III**. Легкость азосочетания соответствует электрофильной природе ArN^+_2 и обычному влиянию заместителей. При действии $SOCl_2$ на *м*-$CH_3OC_6H_4N{=}NC_6H_6N(CH_2CH_2OH)_2$ *п*-вместо замещения OH-групп на Cl образуется циклич. сульфит. Применены следующие варианты синтеза **I—II**: А) к 0,02 моля амина в 6 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды прибавляют 0,02 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, при перемешивании (10°) прибавляют р-р 0,02 моля арилдихлоралкиламина (**IV**) в 150 *мл* спирта, через 12 час. (0°) отделяют **I—II**; Б) то же, но длительность р-ции 1 неделя; В) к р-ру 0,08 моля амина в 24 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды прибавляют р-р 0,08 моля $NaNO_2$ в 15 *мл* воды и 100 *мл* спирта, прибавляют при 0° по каплям за 1 час 0,02 моля **IV** в 100 *мл* спирта, перемешивают еще 3 часа, через ~12 час. (0°) отделяют **I—II**; Г) то же что В, но продолжительность р-ции 1—5 недель; Д) для получения азосульфокислот к взвеси твердой диазониевой соли из 0,02 моля аминосульфокислоты в 100 *мл* спирта прибавляют 0,02 моля **IV** в 150 *мл* спирта, перемешивают 3 дня и отделяют **I**; Е) в случае нитроаминов после диазотирования по методу А выделившуюся диазоокись растворяют в 20 *мл*

конц. HCl, прибавляют 50 *мл* CH_3OH, фильтрат вводят в р-р 0,02 моля **IV** в 125 *мл* CH_3OH, нагревают несколько часов при 40—50°, через ~12 час. (0°) отделяют **I—II**. Получены следующие **I** (перечисляются заместители, вариант синтеза, т. пл. в °С, в скобках р-ритель—петр. эф. с т. кип. 40—60° (**V**), петр. эфир с т. кип. 60—80° (**VI**). пентан (**VII**), циклогексан (**VIII**), C_6H_6 (**IX**), ацетон (**X**), CH_3OH (**XI**), спирт (**XII**), этилацетат (**XIII**), CH_3OCH_2-CH_2OH (**XIV**): — (**Iа**), А, 73—75 (**V**); 2-CH_3, Б, 87,5—89 (**VII**); 2′-CH_3, Г, 97, (**V**); 3′-CH_3, В, 76 (**V**); 4′-CH_3, В, 84 (**V**); 2-CH_3O, А, 79—80 (**VI**); 3′-CH_3O, В, 64—66 (**VI—XIII**); 4′-CH_3O, Г, 104—105 (**XII**); 2′-Cl, А, 109 (**XII**); 3′-Cl А, 84(**XII**); 4′-Cl, А, 130 (**XII**); 2′-Br, А, 97—100 (**XII**); 3′-Br, А, 76—78 (**IX—XII**); 4′-Br, А, 132—134 (**VI—IX**); 2′—J, А, 97—98 (**XII**); 2′-CN, А, 114—115 (**XII**); 2′-NO_2, А, 119 (**XII**); 3′-NO_2, А, 113 (**XII**); 4′-NO_2 (**Iб**), А, 166—167 (**X**), 2-COOH (**Iв**), А, 179—180 (**X**); 3′—COOH (**Iг**), А, 162—164 (**XI**); 4′-COOH (**Iд**), А, 212—214 (**XIV**); 4′-CH_3CO, Б, 136 (**XII**); 2′-C_6H_5, А, 92 (**VI—XII**); 4′-C_6H_5, А, 142 (**VI**); 2′-SO_3H (**Iе**), Д,—; 4′-SO_3H (**Iж**), Д,—; 2′-$COOCH_3$, Б, 107—108 (**XII**); 2′, 3′-бенз, Г, 103 (**V**); 2-CH_3O, 2′-CH_3, А, 99—101 (**VI**); 2-CH_3, 4′-CH_3O (**Iз**), Б, 98 (**XII**); 2-CH_3O, 2′-CH_3O, А, 138—139 (**V—IX**); 2-CH_3O, 2′-OH, Б, 136—138 (**XII**); 2-CH_3, 2′-Cl, А, 122—123 (**XII**); 2′-CH_3, 3′-Cl, А, 98—99 (**XII**); 2′-CH_3, 4′-Cl, А, 78—80 (**XII**); 2′, 3′-Cl_2 (**Iи**) А, 135 (**XII**); 2′ 4′-Cl_2, А, 109—110 (**XII**); 3′, 4′-Cl_2, А, 88 (**XII**); 2-CH_3, 2′-NO_2, А, 148 (**XII**); 3-CH_3O, 3′-NO_2, А, 120—121 (**XII**); 3-CH_3O, 4′-NO_2, А, 131—132 (**XII**); 2′, 4′-$(NO_2)_2$, А, 186—189 (**XII**); 2′-OH, 5′-NO_2, Е, 166(**IX**); 2-CH_3, 2′-COOH (**Iк**), А, 190—191 (**X**); 2 CH_3, 4′-COOH (**Iл**), А, 223 (**XII**); 2-CH_3O, 2′-COOH (**Iм**), А, 182 (**X, XII**); 3-CH_3O, 3′-COOH, А, 132—134 (**VI, VIII**); 3-CH_3O, 4′-COOH,—, 166 (**XI**); 2-COOH, 4′-NO_2 (**Iн**), А, 185—190 (**IX**); 2-$COOCH_3$ 4′-NO_2, А, 135—138 (**VIII**); 2,4′-$(COOH)_2$, Б, 197 (**XII**); 2-COOH, 2′-CN (**Iо**), А, 213—214 (**XIII**); 2-CH_3, 2′,3′-бенз,—, 118—119 (**XI**); 2,4′-$(CH_3)_2$, 2′-COOH (**Iп**), А, 204 (**X**); 2-CH_3, 2′-OH, 5′-NO_2, Е, 193—194 (**IX**). Получены следующие **II** (те же показатели): 2′-NO_2, А, 104 (**XII**); 4′-NO_2, А, 169 (**VI—IX**). Кроме того, по варианту А синтезирован *о*-$HOOCC_6H_4N_2C_6H_4N(C_2H_5)$-$CH_2CH_2Cl$, т. пл. 145,5—147,5° (из CH_3OH). Изучена сравнительная скорость гидролиза части полученных в-в по описанному ранее методу (Ross, J. Chem. Soc. 1949, 183). **Iа—п** очень медленно гидролизуется ($<1\%$); **I** (3-CH_3O, 4′-COOH) быстро гидролизуется: к-та 35%, Na-соль 21%. **I** с электроноотталкивающими группами в орто-положении к азогруппе активны против мышиной саркомы, что по-видимому, связано с легким восстановлением азогруппы в таких **I**. Монозамещение в положения 3′ и 4′ ведет к потере активности. К наиболее активным относятся **I** (2′-COOH, 2-CH_3) и **I** (4′-COOH, 3-CH_3O). Часть **XV** РЖХим, 1956, 58009

Я. Комиссаров

866. **Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила. III. Исследование бисазокрасителей — производных бифенила, фенантрена, феназона и фенантридона. Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Коваленко О. Д., Щербакова Л. И.**, Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 614—618

Проведено сравнение свойств бисазокрасителей (БАК), полученных из 2,7-диаминофенантрена (**I**), 2,7-диаминофеназона (**II**) и 2,7-диаминофенантридона (**III**), как бисдиазосоставляющих, с ранее исследованными БАК из бензидина (**IV**), 2,7-диаминофлуорена (**V**), 2,7-диаминофенантренхинона (**VI**), 2,7-диаминофлуоренона и других 2,7-диаминов (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 61502). **I** получен в виде 81%-ного продукта нагреванием (5 час., 225—230°) 2,7-дибромфенантрена с конц. NH_3 в присутствии Cu_2Cl_2 и Cu-порошка в запаянной трубке. **II** получен восстановлением 2,2′-динитробензидина Na/Hg, а **III** — омылением диацетильного производного **III** 0,5 н. спирт. KOH (кипячение 4 часа). БАК получали сочетанием бисдиазотированных **I—III** с Аш-кислотой (**VII**), 1-нафтол-4-сульфокислотой (**VIII**) или 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой (**IX**) в щел. среде. БАК из **I** или **II** с **VII** (**I** → **VII**, $\lambda_{макс}$ 565 *мμ*, субстантивность 55%) близки по окраске к БАК из **VI** → **VII** и окрашены значительно выше БАК из **IV** или **V** с **VII**, что объясняется, по-видимому, электроноакцепторным влиянием этиленового мостика **I** или азогруппы **II**, а по субстантивности занимают среднее положение между БАК из **IV** или **VI** с **VII**. Переход от БАК из **II** к БАК из 3,3′-диаминоазобензола (**X**), отличающимся отсутствием дифенильной связи, проявляется резким падением субстантивности и повышением окраски (указаны состав красителя, $\lambda_{макс}$ в *мμ*, $\varepsilon_{макс}$ и субстантивность в %): **II** → **VII**, 560, 40000, 54; **II** → **VIII**, $\lambda_{макс}$ 525 *мμ*; **X** → **VII**, 525, 45000, 31; **X** → → **VIII**, $\lambda_{макс}$ 490 *мμ*. Сравнение БАК из **III** с соответствующими БАК из 3,3′-(**XI**) и 4,4′-диаминобензанилидов (**XII**) и из **IV** показывает, что введение CONH-группы на субстантивность существенно не влияет, но возникновение дифенильной связи вызывает резкое повышение субстантивности (указаны состав красителя, $\lambda_{макс}$ в *мμ* и субстантивность в %); **IV** → **IX**, 575, 59; **XI** → **VII**, 520, 13; **XI** → **IX**, 520, 19; **XI** → **VIII**, $\lambda_{макс}$ 490 *мμ*; **XII** → **VII**, 550, 63; **XII** → **IX**, 550, 56; **III** → **VII**, 570, 61; **III** → **IX**, 575, 54; **III** → **VIII**, $\lambda_{макс}$ 540 *мμ*. Трисазокрасители из 2,4,4′-триаминодифенила (**VIII**) по субстантивности и окраске занимают среднее положение между БАК из **IV** и из дифенилина (указаны те же показатели): **XIII** → **VII**, 560, 39; **XIII** → **VIII**, 520, —.

О. Черннов

867. **Синтез и эстрогенная активность *бис*-2,4-диоксифенилдисульфида и соответствующего тиофенола. Урусибара, Кога** (The synthesis and the estrogenic activity of *bis*-2,4-dihydroxyphenyl disulfide and the related thiophenol. Urushibara Yoshiyuki, Koga Gen), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 419—421 (англ.)

С целью получения новых эстрогенных в-в синтезирован *бис*-2,4-диоксифенилдисульфид (**I**) из резорцина (**II**) через 6-окси-1,3-бензоксатиолон-2 (**III**) и 2,4-диокситиофенол (**IV**). Строение **I** доказано превращением в *бис*-2,4-диметоксифенилдисульфид (**V**), полученный также из известного 2,4-диметокситиофенола (**VI**). **I** и **IV** обладают сильной эстрогенной активностью. Приведены соображения о связи между строением и действием в-в этого типа. К р-ру 22 *г* **II** и 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 *мл* воды прибавлен р-р 62 *г* NH_4CNS в 100 *мл* воды, через 1 час осадок отделен и р-р нагрет (100°), выделен **III**, выход 36%, т. пл. 154,5—155° (из водн. сп). Смесь 10 *г* **III** и 100 *мл* 2 н. NaOH в N_2 нагрета до растворения и по охлаждении подкислена на конго; выделен **IV**, выход 79%, т. пл. 110—111° (из бзл.) Р-р 6 *г* **IV** в 40—60 *мл* воды при 10—15° обработан 4 *мл* 35%-ной H_2O_2, получен **I**, выход 67%, т. пл. 170—171° (из воды). Действием йода в спирте из **VI** получен **V**, выход ~100%, т. пл. 113—115° (из сп.). **V** образуется также при метилировании **I**.

А. Берлин

868. **Окисление азобензолсульфидов надуксусной кислотой. Ризалити** (Ossidazione con acido peracetico di azobenzen-solfuri. Risaliti Amerigo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1—3, 199—210 (итал.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 50704) изучено окисление *о*-метил (**I**), *м*-метил (**II**), *п*-метил-(**III**)-*о*-фенил-(**IV**), *м*-фенил-(**V**) и *п*-фенилмеркаптоазобензола (**VI**) посредством надуксусной к-ты. Из **I—II**,

IV—VI образуются соответственно *о*-метил (VII), *м*-метил-(VIII), *о*-фенил-(IX), *м*-фенил-(X) и *п*-фенилсульфонилазобензол (XI). Из III получен *п*-метилсульфоксидоазобензол (XII), который при дальнейшем окислении превращается в *п*-метилсульфонилазобензол (XIII). Строение VII—XI и XIII подтверждено синтезом из соответствующих аминосульфонов и C_6H_5NO (XIV). Аналогично из аминосульфидов приготовлены I—VI. В соответствии с предположениями (см. ссылку выше) выходы азосульфонов при р-ции с XIV понижаются в ряду мета-, пара- и орто-изомеров. Высказаны предположения о механизме р-ции. Смешивают р-р 3,9 *г* *о*-аминометилтиофенола в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 2,7 *г* XIV в 10 *мл* лед. CH_3COOH, через несколько часов выливают в воду, подщелачивают содой, извлекают бензолом, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают спиртом I, выход 50%, т. пл. 78—79° (из лигр.). Аналогично получены (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм*) : II,—, 156/3; III, 60, 82—83 (из сп.); IV, 60, 202—205/3; V, 63, 39—40 (из сп.); VI, 70, 74—76 (из сп.); 1 *г* I в 60 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 15 час. при 40° с 7 *мл* пергидроля, разбавляют водой, получают VII, выход 73%, т. пл. 94—95° (из бзл.-лигр.). Аналогично получены (указаны в-ва, время нагревания в час, выход в *г* (из 1 *г* исходного), т. пл. в °С); VIII, 3, 0,9, 125—126 (из сп.); XII, 1, 1, 137—138 (из бзл. -лигр.); IX, 7, 0,8, 157—158 (из сп.); X, 3, 1, 120—121 (из сп.); XI, 2, 1, 200—201. Подобно I получены (указано в-во, выход в %): VIII, 60; XIII, 7; X, 66 и XI, 30. 0, 5 *г* XII в 30 *мл* лед. CH_3COOH нагревают с 8 *мл* пергидроля (4 часа, 40°), разбавляют водой, получено 0,4 *г* XIII, т. пл. 166—167° (из сп.).

Л. Яновская

869. **Сульфокислоты сульфонов как побочные продукты при процессах сульфирования. I. Образование сульфокислот дифенилсульфона при сульфировании бензола олеумом.** Шестов А. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1219—1224

При сульфировании C_6H_6 олеумом на *м*-дисульфокислоту (I) продукт р-ции содержит помимо I ~25% 3,3-дисульфокислоты дифенилсульфона (II), считая на C_6H_6; при 70—160° число Н-атомов в бензольном ядре, замещ. на SO_3H- и SO_2-группы, составляет 2; при т-ре > 160° это число возрастает и при ~ 220° кол-во Н-атомов, замещ. одними SO_3H-группами, равно 2. Р-цию проводили с очищ. C_6H_6 с т. заст. 5,5° и избытком 60%-ного олеума (3 часа 20—240°). Противоречивые данные о т-ре превращения $C_6H_5SO_3H$ в I объясняются тем, что при анализе сульфомассы ранее не учитывалось содержание в ней II, отделенной от I ввиду плохой растворимости хлорангидрида II в лигроине. В. Дашунин

870. **Исследование ароматических сульфидов и дисульфидов. Сообщение XVII. Окисление замещенных метилсульфонил- и фенилсульфонилдиарилдисульфидов.** Леандри, Тундо (Ricerche sui solfuri e disolfuri aromatici (Nota XVII). Ossidazione dei diaril-disolfuri metil-solfonil e fenil-soslfonil sotituiti. Leandri G., Tundo A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, 13, № 2, 42—47 (итал.)

При окислении надбензойной к-той (I) асимметрич. дисульфиды $RC_6H_4SSC_6H_5$, где R=*о*-SO_2CH_3 (II), *м*-SO_2CH_3 (III), *п*-SO_2CH_3 (IV), *о*-$SO_2C_6H_5$ (V), *м*-$SO_2C_6H_5$ (VI), *п*-$SO_2C_6H_5$ (VII), дают тиосульфоны $RC_6H_4SSO_2C_6H_5$, где R=*о*-SO_2CH_3 (VIII), *м*-SO_2CH_3 (IX), *п*-SO_2CH_3 (X), *о*-$SO_2C_6H_5$ (XI), *м*-$SO_2C_6H_5$ (XII), *п*-$SO_2C_6H_5$ (XIII). Одновременно происходит перегруппировка II—V и VII в симметрич. дисульфиды $RC_6H_4SSC_6H_4R$, ,R =*о*-SO_2CH_3 (XIV), *м*-SO_2CH_3 (XV), *п*-SO_2CH_3 (XVI), *о*-$SO_2C_6H_5$ (XVII), *п*-$SO_2C_6H_5$ (XVIII)), которые в случае XV, XVI и XVII подвергаются окислению до сульфонов $RC_6H_4SSO_2C_6H_4R$ (R = *м*-SO_2CH_3 (XIX), *п*-$SO_2C_6H_3$, (XX), *п*-$SO_2C_6H_5$ (XXI)). 1 моль *о*-аминодифенилсульфона диазотируют при 5—10° посредством $NaNO_2$, полученный р-р обрабатывают при 40° водн. р-ром 1,5 моля ксантогената К в присутствии двух молей $NaHCO_3$, эфиром экстрагируют ксантогеновый эфир, который омыляют 10%-ным спирт. КОН (кипячение 1 час.), выделяют *о*-фенилсульфонилтиофенол (XXII), т. пл. 105—106° (очищен переосаждением из щел. р-ра). Аналогично получают *м*-фенилсульфонилтиофенол (XXIII), т. пл. 87°, и *п*-фенилсульфонилтиофенол (XXIV), т. пл. 115—116°. К 1 молю XXII в $CHCl_3$ прибавляют 1 моль C_6H_5SCl в $CHCl_3$, через 1 час выделяют V, т. пл. 126° (из ацетона и CH_3OH). Аналогично получают VI, т. пл. 82—83° (из CH_3OH), и VII, т. пл. 85° (из CH_3OH). При действии на XXII, XXIII, *о*-метил- и *п*-метилсульфонилтиофенолы Br_2 в CH_3COOH образуются соответственно XVII, т. пл. 216—218° (из сп.+диоксан), *м*,*м*-дифенилсульфонилдифенилдисульфид, т. пл. 142° (из сп.), XVIII, т. пл. 167—168° (из сп.), XIV, т. пл. 216 –218° (из сп.+диоксан), и XVI, т. пл. 191° (из сп. + диоксан). К 1 молю II в $CHCl_3$ прибавляют (охладительная смесь) 2 моля I в $CHCl_3$, оставляют на несколько часов при 0° и несколько дней при ~ 20°, промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают досуха, из остатка горячим спиртом извлекают VIII, т. пл. 117—120° (из сп.), нерастворимая часть остатка дает XIV. Аналогично получают XIX, т. пл. 205—206° (из сп. + диоксан), и IX, т. пл. 119—120° (из сп.); XX, т. пл. 248°, и X, т. пл. 103° (из сп.); XVII и XI, т. пл. 154—155° (из сп.); XII, т. пл. 111—112° (из сп. + ацетон); XXI, т. пл. 165° (из сп.), и XIII, т. пл. 105° (из сп.). VIII — XIII образуются также при взаимодействии (2 часа при ~ 20°) эквимолярных кол-в $C_6H_5SO_2Ag$ с соответствующими бензолсульфенилхлоридами, которые получаются при обработке хлором замещ. тиофенолов (ср. Zincke, Liebigs Ann. Chem, 1912, 193, 55). Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 28980. Н. Сандлер

871. **Трихлорметилсульфоны и родственные соединения.** Фаррар (Trichloromethyl sulphones and related compounds. Farrar W. V.), J. Chem. Soc., 1956, March, 508—513 (англ.)

Трихлорметилсульфоны RSO_2CCl_3 (Iа — н) (здесь и далее **а** R = C_6H_5; **б** R = *п*-ClC_6H_4; **в** R = 2,4-$Cl_2C_6H_3$; **г** R = 2,5-$Cl_2C_6H_3$; **д** R = 2-NO_2-4-ClC_6H_3; **е** R = *о*-толил; **ж** R = 2-CH_3-4-ClC_6H_3; **з** R = 2,5-$(CH_3)_2$-4-Cl-$C_{10}H_2$; **и** R = *о*-$NO_2C_6H_4$; **к** R = *п*-$NO_2C_6H_4$, **л** R = 2-$C_{10}H_7$; **м** R = $C_6H_5(CH_2)_2$; **н** R = 2-бензтиазолил) синтезированы действием NaOCl (II) на $RSCH_2COONa$ (III, к-та IV). Течение р-ции в зависимости от кол-ва II изучено на примере IVк при 2—3 молях II на 1 моль III, главный продукт р-ции $RSOCH_2COOH$ (V); при 4—5 молях — $RSOCHCl_2$ (VI); наилучший выход I достигается при применении 6—7 молей II. При замене II на NaOBr (VII) получены RSO_2CBr_3 (VIII), однако Br-аналоги V и VI не выделены. VI не реагируют с II даже при 60°; I, по-видимому, образуются по схеме:

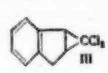
$$III \rightarrow V \rightarrow RSOCCl_2COONa\ (IX) \rightarrow$$
$$\rightarrow RSO_2CCl_2COONa\ (X) \rightarrow I;\ IX \rightarrow VI.$$

Избыток II направляет р-цию в сторону образования X и из него I. $S(CH_2COOH)_2$ (XI) реагирует с I с образованием $(CCl_3)_2SO_2$ (XII); из XI и VII в нейтр. среде образуется $(CBr_3)_2SO_2$ (XIII), в щел.—$(CBr_3)_2SO$ (XIV). Если II содержит Cl_2 и VII содержит Br_2, то из XI образуется соответственно ди-(дихлорметил)-(XV) и ди-(дибромметил)-сульфон (XVI). I медленно гидролизуется NaOH до RSO_3Na (XVII); VI с конц. H_2SO_4 дает HCl и RSSR. I и VIII восстанавливаются NaJ с выделением I или нескольких атомов галоида. При действии хлорамина-Т (XVIII) на IIIв с последующей обработкой II с целью получения *п*-$CH_3C_6H_4SO_2N$=$S(OCCl_3)$-$C_6H_3Cl_2$-2,4 был выделен *п*-$CH_3C_6H_4SO_2N$ = $S(CCl_3)$-$C_6H_3Cl_2$-2,4 (XIX). Из 1,3,5-тритиана (XX) и II полу-

чен гексахлор-1,3,5-тритиан-1,1,3,3-тетраоксид (**XXI**). α-Дисульфоны $RSO_2SO_2CCl_3$ не удалось получить ни окислением CCl_3SO_2H, ни из (*n*-хлорфенилсульфонил)-трихлорметансульфида. Нейтр. или щел. р-р **III** добавляют к р-ру, содержащему 8 *экв* **II** (12—13% активного Cl) при < 45°, через 2—5 час. отделяют **I**, перекристаллизованные из спирта или водн. спирта. Приведены **I**, выход в %, т. пл. в °С: **а**, 87,88; **б**, 82, 146; **в**, 68, 98; **г**, 65, 111; **д**, 5,163; **е**, 50, 50; **ж** 55, 100; **з**, ~20, 150—151; **и**, 83, 112—113 (из бзл.-петр. эф.); **к**, 75, 174—175; **л**, 90, 158—159; **м**, 50, 65 (из петр. эф.); **н**, 24, 142—143. При добавлении к фильтратам **Iв** и **Iи** NaCl выделены соответствующие Na-соли **XVII**. При синтезе **Iз** выделен также **VIз**, т. пл. 103—104° (из петр. эф.). Аналогично **I** получены **VIII** (указан выход в % и т. пл. в °С): **VIIIа**, 81, 147; **VIIIв** 90, 132—133. $HSCH_2COOH$, $(SCH_2COOH)_2$ и другие к-ты бурно реагируют с **II**, но нейтр. соединения выделены не были. *n*-Хлорфенилселеноуксусная к-та окисляется избытком **II** в водорастворимые в-ва, при меньшем кол-ве **II** образуется ди-*n*-хлорфенилдиселенид. 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та не реагирует с **II**. К 10 *г* **IVб** в 200 *мл* 0,4 н. NaOH добавляют различные кол-ва **II**, через 3 дня (20—25°) отфильтровывают нейтр. соединения (**VIб**, т. пл. 65°, или **I**), фильтрат подкисляют и отделяют **V**, т. пл. 125°, или неидентифицированное в-во, т. пл. 120°. В нейтр. или щел. р-ре **III** (5 молей **II**, 24 часа) получены следующие **VI** (указан выход в % и т. пл. в °С): **а**, 30, 32—34 (из бзл.-петр. эф.); **б**, 80, 66 (из петр. эф.); **л**, 54, 89 (из разб. сп). 96 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и $CH_2ClCOONa$ (из 76 *г* к-ты) в 500 *мл* воды кипятят 1 час, подкисляют HCl (к-той) по конго и, не выделяя **XI**, добавляют р-р **II** (< 45°), выход **XII** 68,5 *г*, т. пл. 37—38° (из петр. эф.). Через р-р **XI** пропускают 6 час. при 80° ток Cl_2 и отделяют 40 *г* **XV**, т. пл. 104°. К 64 *г* NaOH в 1 *л* воды добавляют 128 *г* Br_2, затем 20 *г* $NaHCO_3$ и 15 *г* **XI** в 150 *мл* воды, через 1 час отделяют **XIII**, выход 11 *г*, т. пл. 134° (из петр. эф.); к фильтрату добавляют разб. H_2SO_4 и отделяют **XVI**, выход 20 *г*, т. пл. 160—162° (из хлф.). Если $NaHCO_3$ не добавлять, то получается 31 *г* **XIV**, т. пл. ~95—98° (разл.; из сп.). К р-ру **I** или **VIII** и избытка NaJ в ацетоне через 2—24 часа добавляют избыток водн. р-ра $NaHSO_3$ и отделяют осадок. Из **XII** получен $CCl_3SO_2CHCl_2$, т. пл. 35°; из **XIII** образуется сначала **XVI**, а затем $CHBr_2SO_2CH_2Br$, т. пл. 67°, из **XIV** — $CBr_3SOCHBr_2$, т. пл. 117° (из сп.). Водн. р-р 7 *г* *n*-$ClC_6H_4SCH_2SO_3Na$ обрабатывают **II** и отделяют 5,25 *г* *n*-$ClC_6H_4SO_2CCl_2SO_3Na$. К р-ру 5 *г* **IVв** в 2 н. NaOH добавляют водн. р-р 12 *г* $\mathbf{XVIII} \cdot 3H_2O$, через 3 дня добавляют 50 *мл* р-ра **II** и через 2 дня отделяют смесь **Iв** и **XIX** (1,8 *г*), т. пл. 124° (из бзл.). 20 *г* **XX** добавляют к 400 *мл* р-ра **II**, р-ра 20 *г* $NaHCO_3$ в 400 *мл* воды, через ~12 час. отделяют дисульфон **XXI** (приведен ИК-спектр), выход 22 *г*, т. пл. 203—204° (разл.; из ацетона). 50 *г* *n*-хлорбензолсульфиновой к-ты (**XXII**), 60 *мл* $CHCl_3$ и 30 *г* NaOH в 450 *мл* воды кипятят 10 час. и экстрагируют $CHCl_3$ дихлорметил-*n*-хлорфенилсульфон, выход 57%, т. пл. 122° (из сп.); подкислением водн. р-ра выделена неизмененная **XXII** (20%). Аналогично получен дихлорметил-*n*-толилсульфон, т. пл. 118°. И. Леви

872. Образование нафталинов из инденов. II. Парем, Рейфф, Сварцентрубер (The formation of naphthalenes from indenes. II. Parham William E., Reiff Harry E., Swartzentruber Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1437—1440 (англ.)

При синтезе 2-хлорнафталина (**I**) из индена (**II**) и $CHCl_3$ в присутствии *трет*-C_4H_9OK образуется в качестве промежуточного в-ва 1,1-дихлор-1а,6а-дигидроциклопроп-(а)-инден (**III**). Из **II** и $CHBr_3$ получен 2-бромнафталин (**IV**), а из 1 (или 3)-метилиндена (**V**) и $CHBr_3$ — только 1-метил-2-бромнафталин (**VI**). К смеси 345 *г* **II** и *трет*-C_4H_9OK (из 13,3 *г* K) при 0° прибавлено по каплям 0,33 моля $CHCl_3$ и через 1 час добавлено 300 *мл* петр. эфира; после отгонки избытка **II** при < 50°/0,6 *мм* хроматографированием в петр. эфире на Al_2O_3 выделен **III**, выход 71,5%, т. пл. 75—76° (из сп.).



Если реакционную смесь перегнать с паром, к остатку прибавить 1 *г* KOH и р-р кипятить 2 часа, то образуется 52% **I**. При кипячении 4 часа 4 *г* **III** и 10 *г* KOH в 100 *мл* спирта получено 98% **I**. При взаимодействии **II** и $CHBr_3$ в тех же условиях получен **IV**, выход 51,7%. Из 0,551 моля **V** (т. кип. 76—78°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5587), 0,08 моля $CHBr_3$ и *трет*-C_4H_9OK (из 0,082 *г-атома* K) аналогично **I** получен **VI**, выход 44%, т. пл. 31—33° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 6852. А. Берлин

873. 1-фенилнафталины. Часть II. Циклизация моноэтиловых эфиров γγ-ди-*о*-метоксифенил- и γγ-ди-*n*-метоксифенилитаконовой кислоты в соответствующие 1-фенилнафталины. Баддар, Эль-Ассаль, Багос (1-phenylnaphthalenes. Part II. The cyclisation of ethyl hydrogen γγ-di-*o*-methoxyphenyl-and γγ-di-*p*-methoxyphenyl-itaconate to the corresponding 1-phenylnaphtalenes. Baddar F. G., El-Assal Lanson S., Baghos Victorine B.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1714—1718 (англ.)

Симметрично замещ. 2,2′-(**Iа**) и 4,4′-диметоксибензофеноны (**Iб**) при конденсации с $(CH_2COOC_2H_5)_2$ (**II**) (катализатор *трет*-C_4H_9OK (**III**)) дают соответственно моноэтиловые эфиры γγ ди-*о*- (**IVа**, к-та **Vа**) и γγ-ди-*n*-метоксифенилитаконовой к-ты (**IVб**, к-та **Vб**) (Johnson и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 511). При замене **III** на C_2H_5OK из продуктов р-ции выделен ди-*о*-метоксифенилметанол (**VI**), т. пл. 85—86°. Циклизация **IVа** и **IVб** действием CH_3COONa-$(CH_3CO)_2O$ приводит к этиловому эфиру 4-ацетокси-8-метокси-1-*о*-метоксифенил-(**VIIа**) и 4-ацетокси-6-метокси-1-*n* метоксифенилнафталинкарбоновой-2 к-ты (**VII б**). Соответствующие им 4-окси-8-метокси-1-*о*-(**VIIIа**) и 4-окси-6-метокси-1-*n*-метоксифенилнафталинкарбоновая-2 к-та (**VIIIб**) превращены действием CH_3J в метиловые эфиры 4,8-диметокси-1-*о*-(**IXа**, к-та **Xа**) и 4,6-диметокси-1-*n*-метоксифенилнафталинкарбоновой-2 к-ты (**IX б**, к-та **Xб**), из которых после гидролиза и декарбоксилирования получены 4,8-диметокси-1-*о*-(**XIа**) и 4,6-диметокси- 1-*n*-метоксифенилнафталин (**XIб**). При циклизации **Xб** действием P_2O_5 получен 2,2, ,7-триметокси-3,4-бенафлуоренон (**XII**), синтезированный также следующим путем: обработкой $AlCl_3$ ангидрид **Vб** превращают в 6-метокси-3-*n*-метоксифенил-1-оксо-2-инденилуксусную к-ту (**XIII**), которая при действии CH_3COONa-$(CH_3CO)_2O$ дает 2-ацетокси-2′,7-диметокси-3,4-бензфлуоренон (**XIV**), превращающийся в **XII** после гидролиза и последующего метилирования. Ангидрид **Vа** при обработке $AlCl_3$ неожиданно дает 4-*о*-метоксифенил-3-кумаринилуксусную к-ту (**XV**), что подтверждено кипячением с $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH и превращением **XV** в **Vа**. Попытки декарбоксилирования и лактонизация **Vа** оказались безрезультатными. Не удалось также синтезировать **XIа** конденсацией 1,5-диметоксинафталина и диазотированного метилового эфира 3-аминоанисовой к-ты, а также из *о*-йоданисового эфира и 1-йод-4,8-диметоксинафталина из-за плохих выходов последнего. 2 *г* ксантона и 1,7 *г* KOH сплавляют 20 мин. при 205—210°, получено 1,4 *г* 2,2′-диоксибензофенона, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). **Iа** и **Iб** получены метилированием соответствующих диоксисоединений, т. пл. 104—105° (из CH_3OH) и 145—146° (из сп.) Смесь 3,7 *г* неочищ. **IVб**, 0,8 *г* CH_3COONa и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят

5 час., разлагают $(CH_3CO)_2O$ и экстрагируют C_6H_6. **VIIб**, выход 3,2 *г*, т. пл. 198—199° (из ацетона). **VIIб** гидролизуют 10%-ным спирт. р-ром KOH и выделяют **VIIIб**, т. пл. 219—220° (из лед. CH_3COOH); этиловый эфир, т. пл. 199—200°. Из 3,3 *г* **VIIIб**, 6 *мл* CH_3J и 3 *г* K_2CO_3 в 15 *мл* ацетона (12 час.) получены 3,4 *г* **IXб**, т. пл. 127—128° (из бзл.); гидролиз **IXб** 10%-ным спирт. р-ром KOH приводит к **Xб**, т. пл. 205—206° (из лед. CH_3COOH). 0,4 *г* **Xб** в 4 *мл* хинолина и 0,25 *г* Cu-бронзы нагревают 30 мин. (205—210°), добавляют в течение 2 час. еще 0,25 *г* Cu-бронзы, нагревают 1 час, выход **XIб** 0,3 *г*, т. пл. 117,5—118,5°. **Vб** получена из **IVб** гидролизом 10%-ным водно-спирт. р-ром KOH, т. пл. 161—162°. Смесь 3 *г* ангидрида **Vб** и 1,5 *г* $AlCl_3$ добавляют к 15 *мл* $C_6H_5NO_2$ (<5°), через 2 дня (~20°) смесь гидролизуют, $C_6H_5NO_2$ отгоняют с паром, после обычной обработки получен **XIII**, выход 2,8 *г*, т. пл. 181,5—182,5°; метиловый эфир, т. пл. 117—118°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 262—263° (из лед. CH_3COOH). 3 *г* **XIII** обрабатывают CH_3COONa-$(CH_3CO)_2O$ аналогично **IVб** (3 часа) и получают **XIV**, выход 3,2 *г*, т. пл. 210—211° (из бзл.). Гидролиз **XIV** водн. р-ром NaOH приводит к 2-окси-2′,7-диметокси-3,4-бензфлуоренону (**XVI**), т. пл. >320° (из бзл.). Из 0,4 *г* **XVI**, 2,5 *мл* CH_3J, 1,4 *г* K_2CO_3, 15 *мл* ацетона (14—16 час.) получено 0,4 *г* **XII**, т. пл. 183—184°. **XII** получен также из 0,4 *г* **Xб**, 15 *мл* C_6H_6, 3 *г* P_2O_5 (2 часа), выход 0,35 *г*. 6,1 *г* **Ia**, 6,5 *г* **II** и **III** (из 1,1 *г* K) в 25 *мл* *трет*-C_4H_9OH кипятят в N_2, после обработки подобно **Iб** (см. ссылку выше) выход неочищ. **IVa** 3,7 *г*, т. пл. 153—154° (из бзл.). 2 *г* **IVa** обработаны 4 *г* CH_3COONa и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, как описано выше, получен **VIIa** в виде масла, при гидролизе которого получено 1,7 *г* **VIIIa**, т. пл. 246—247° (из бзл. и CH_3COOH); этиловый эфир, т. пл. 162—163° (из бзл.). Из 2*г* **VIIIa** получена **Xa**, выход 2*г*, т. пл. 175—176° (из лед. CH_3COOH), и после декарбоксилирования—**XIa**, т. пл. 111—112° (из петр. эф.). 4 *г* **IVa** гидролизуют 10%-ным водно-спирт. р-ром KOH и получают 3,7*г* **Va**, т. пл. 185—186° (из разб. CH_3COOH). Нагреванием 4 *г* **Va** и 20 *мл* CH_2COCl получено 3,7 *г* ангидрида **Va**, т. пл. 140—141° (из бзл.-петр. эф.). 1,5 *г* $AlCl_3$ добавляют к р-ру 3 *г* ангидрида **Va** в 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0—5°, через 2 дня (~20°) после обработки, описанной для **Vб**, выделено 2,7 *г* **XV** т. пл. 185—186° (из петр. эф.). 0,3 *г* **XV** и 0,3 *г* NaOH в 1 *мл* воды кипятят 30 мин., добавляют 0,32 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и нагревают 1 час; после экстрагирования эфиром, гидролиза продукта р-ции 10%-ным спирт. р-ром K_2CO_3 (3 часа) и подкисления получено 0,3 *г* **Va**. Йодированием анисовой к-ты получена 3-йоданисовая к-та; метиловый эфир, т. пл. 94—95° (из петр. эф.). Часть I см. J. Chem. Soc., 1948, 1270.

И. Леви

874. 1-фенилнафталины. Часть III. Влияние заместителей и их положение на спектры поглощения ангидридов 1-фенилнафталиндикарбоновых-2,3 кислот. Баддар, Соайрс (1-phenylnapthalenes. Part III. The effect of substituents and their position on the absorption spectra of 1-phenylnaphthalene-2,3-dicarboxylic anhydrides. Baddar F. G., Sawires Zaki), J. Chem. Soc., 1956, Febr. 395—400 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения ангидридов 3′,6-диметокси-(**Ia**), 3′,6-диэтокси-(**Iб**), 3′,6-дипропокси-(**Iв**), 3′,4′,6,7-тетраметокси-(**Iг**), 3′,4′,6,7-тетраэтокси-(**Iд**), 4′,7-диметокси-(**Iе**), 3′,8-диметокси-(**Iж**), 3′,8-диэтокси-(**Iз**), 3′,8-дипропокси-(**Iи**), 3′,4′,7,8-тетраэтокси-(**Iк**), 2′,5-диметокси-(**Iл**), 5-метокси-(**Iм**) и 2′-метокси-1-фенилнафталиндикарбоновых-2,3 к-т (**Iн**), 1-фенилнафталиндикарбоновой-2,3 к-ты, а также ангидрида 6,7-метилендиокси-1-(3,4-метилендиоксифенил)-нафталиндикарбоновой-2,3 к-ты (**II**). Для всех соединений приведены кривые и таблица значений λ и ε. На основании полученных данных рассматриваются возможные электронные структуры нафталинового ядра. Исследованные соединения авторы объединяют в 3 типа А: **Iж, з, и, л, м**; Б: **Ia, б, в, к, н**; В: **Iг, д, е, II**. При этом кривые соединений типа А подобны кривым 2-фенилнафталина (**III**), а кривые соединений типа Б — подобны кривым 1-фенилнафталина (**IV**). Для соединений типа В представлены возможные электронные структуры, с помощью которых делаются попытки объяснения разницы кривых **III** и **IV**.

И. Леви

875. Антибактериальные свойства нафтохинонов. I. Синтез и антибактериальные свойства ацилнафтохинонов. Хасэ, Нисимура (ナフトキノン類の抗菌作用・第1報・アシルナフトキノン類の合成及び抗菌作用に就いて・その1・長谷純一, 西村淑子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 2, 203—207 (япон.; рез. англ.)

К смеси 1,2 *г* C_2H_5COCl, 1,2 *г* $AlCl_3$ и 4 *мл* CS_2 прибавляют постепенно 1,4-$C_{10}H_6(OCH_3)_2$ в 8 *мл* CS_2, нагревают 3 часа, отгоняют CS_2, прибавляют разб. HCl и отделяют 0,8 *г* 6-$C_2H_5COC_{10}H_5(OCH_3)_2$-1,4 т. пл. 93—94° (из сп.); из маточного р-ра выделено 0,4 *г* 2-C_2H_5CO-изомера, т. пл. 78°. Аналогично получены следующие $RCOC_{10}H_5(OCH_3)_2$-1,4 (**I**) (указаны положение введенной ацильной группы, выход в %, т. пл. в °С): 6-капроил, 19, 77,5—78; 6-октаноил, 18, 81—82; 6 деканоил, 33, 60—61; 2-ацетил, 44, 119; 2-капроил, 11—24, 57—57,5°; 2-деканоил, 24, 47—48; 2-лауроил, 21, 54—55. При синтезе в-в, содержащих деканоильную или лауроильные группы, применяют избыток $AlCl_3$ на 10—20% больше указанного выше; при ациле, равном капроил или лауроил, образуется 3—5% 2-$RCOC_{10}H_5(OH)_2$-1,4 (**II**). Нагревают 1 *г* **I** (RCO=2-ацетил) в 50 *мл* C_6H_6 30 мин. с 5 *г* $AlCl_3$, выход **II** ($R=CH_3$) 96%, т. пл. 205—206°. Аналогично получены следующие **II** (указан RCO, выход в %, т. пл. в °С): пропионил, 48, 147—148; капроил, 79, 161—161,5; октаноил, 63, 139—140; деканоил, 60, 132; лауроил, 70, 119—120. К 2 *г* **II** ($R=CH_3$) в 250 *мл* эфира прибавляют 10 *г* Na_2SO_4 и 8 *г* Ag_2O, перемешивают 1 час, из фильтрата после отгонки р-рителя получен 2-ацилнафтохинон-1,4 (**III**)= =(ацил-CH_3CO) (**IIIa**), т. пл. 80—81°. Подобным образом получены другие **III** (указаны ацил, выход в % и т. пл. в °С): пропионил, 70, 55—56; капроил, 76, 43—44; октаноил, 83, 53—54; деканоил, 88, 64—65; лауроил 60, 68—69. В р-р 0,5 *г* **IIIa** в 12 *мл* спирта при 0° пропускают CH_3NH_2 (из 7,7 *г* хлоргидрата), выход 2-ацил-3-метиламинонафтохинона-1,4 (**IV**) (ацил=CH_3CO) (**IVa**) 36%, т. пл. 138—139°. Аналогично синтезированы другие **IV** (перечисляются ацил, выход в % и т. пл. в °С): пропионил, 44, 106—107; капроил, 13, 76—77; октаноил, 24, 45—46; деканоил, 27,58—59; лауроил, 46,65—66. Нагревают 0,05 *г* **IVa**, 8 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* 20%-ной H_2SO_4 30 мин., выливают в воду, выход 2-ацил-3-оксинафтохинона -1,4 (**V**) (ацил=CH_3CO) 72%, т. пл. 134—135° (из ацетона.) Так же получены следующие **V** (указаны ацил, выход в %, т. пл. в °С): пропионил, 42, 118—119; капроил, 64, 117—118; октаноил, 52, 116—117; деканоил, —, 115—116; лауроил, —, 114—115,5°. К 0,2 *г* **IIIa** в 12,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,25 *г* конц. H_2SO_4, через 48 час. (~37°) выливают в ледяную воду и экстрагируют эфиром 1-OSO_3H-2-$COCH_3$-3,4-$(CH_3COO)_2C_{10}H_4$, т. пл. 212° (из сп.). К 0,5 *г* **IIIa** в 15 *мл* спирта прибавляют 2,9 *мл* диоксана, 0,1 *г* Na_2CO_3, 2,5 *мл* воды и 0,5 *мл* 35%-ной H_2O_2, взбалтывают 5 мин. выливают в холодную воду и отделяют 0,2 *г* 2-ацетил-2,3- эпоксинафтохинон-1,4, т. пл. 125—126° (из сп.). При обработке **I** подобно **II** получены следующие 6-ацилнафтогидрохиноны-1,4 (**VI**) (указаны ацил, выход в % и т. пл. в °С): пропионил, 67, 147—148; октаноил, 53, 117—118; деканоил, —, 114. Обра-

боткой **VI**, как при получении **II**, синтезированы 6-ацилнафтохиноны-1,4 (указаны ацил, выход в %, т. пл. в °С): пропионил, —, 81—82; октаноил, 76, 78—79; деканоил, 77, 80.

Chem Abstrs, 1956, 50, № 3, 1712. K. Kitsuta

876. О получении симметричных нафтилзамещенных оксиглутаровых кислот. Иванов, Младенова-Орлинова (On the preparation of symmetric naphthyl-substituted oxyglutaric acids. Ivanov Chavdar P., Mladenova-Orlinova Liliana), Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 4, 17—20 (англ.)

При взаимодействии Na-солей α-магнийорганич. производных фенил- или нафтилуксусных к-т и хлорангидридов ароматич. к-т (ХК) синтезированы 1,2,3-триарил-2-оксиглутаровые к-ты (ТГ) с целью дальнейшего превращения их в производные флуоренона. При р-ции одновременно в бóльших кол-вах образуются соответствующие кетоны (К). При наличии в любом из исходных в-в α-нафтильного остатка образования ТГ не происходит, вероятно, вследствие пространственных затруднений. К р-ру 0,05 моля *изо*-C_3H_7MgCl прибавляли 0,05 моля Na-соли фенил- или нафтилуксусной к-ты и, после краткого нагревания, эфирный р-р 0,025 моля ХК, смесь кипятили 3 часа, разлагали и выделяли ТГ и К. Получены следующие результаты (перечисляются исходные к-та и ХК, ТГ, выход ее в %, т. пл. в °С и в скобках р-ритель, К, выход его в %, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): $C_6H_5CH_2COOH$ (**I**), α-$C_{10}H_7COCl$ (**II**), —, —, —, бензил-α-нафтилкетон, 30, 65—67; **I**, β-$C_{10}H_7COCl$ (**III**), 1,3-дифенил-2-β-нафтил-2-оксиглутаровая к-та, 19,5, 145—150 (разл.), бензил-β-нафтилкетон, 30, 98—99; α-$C_{10}H_7CH_2COOH$ (**IV**), C_6H_5COCl (**V**), —, —, —, ω-(α-нафтил)-ацетофенон, 34, 104—106 (сп.); **IV**, **II**, —, —, —, α-дезоксинафтоин, 22, 103—104 (сп.); **IV**, **III**, —, —, —, ω-(α-нафтил)-ацето-β-нафтон, 33, 108—109 (сп.); β-$C_{10}H_7CH_2\cdot COOH$ (**VI**), **V**, 1,3-ди-β-нафтил-2-фенил-2-оксиглутаровая к-та, 15,8, 172—174,5 (разл.), ω-(β-нафтил)-ацетофенон, 33,5, 124—125; **VI**, **II**, —, —, —, ω-(β-нафтил)-ацето-α-нафтон, 32,9, 138—140; **VI**, **III**, 1,2,3-три-β-нафтил-2-оксиглутаровая к-та, ~19, 162—165 (разл.), β-дезоксинафтоин, ~17, 155—156. А. Берлин

877. Конфигурация аддуктов из β-нафтола и малеинового ангидрида. Уорияр (The configuration of the β-naphthol maleic anhydride adducts. Wariyar N. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 4, 231—236 (англ.)

Аддукты из β-нафтола и малеинового ангидрида являются *экзо*- (I) и *эндо*-(II) формами. Кипячением с водой **I** (т. пл. 193—194°) и **II** (т. пл. 192—193°) превращены в соответствующие дикарбоновые к-ты (**III** и **IV**), из которых получены диметиловые эфиры (**V** и **VI**). При восстановлении **V** образуется диметиловый эфир 2-тетралол-1,4-эндоэтилендикарбоновой к-ты (**VII**), а из **VI** отщепляется CH_3OH и образуется лактон 2-тетралол-1,4-эндоэтилен-2'-карбометоксикарбоновой-1' к-ты (**VIII**). Строение **VIII** подтверждено синтезом из **IV** через лактон 2-тетралол-1,4-эндоэтилендикарбоновой -1', 2' к-ты (**IX**). Приведены кривые УФ-спектров **I** и **II** и ИК-спектр **VIII**. Из 0,5 *г* **III** в 5 *мл* CH_3OH и эфирного р-ра CH_2N_2 получен **V**, т. пл. 96—97° (из CH_3OH). Аналогично **IV** превращен в **VI**, т. пл. 112—113° (из CH_3OH). К 0,7 *г* **V** в 10 *мл* CH_3OH прибавлено понемногу 0,5 *г* $NaBH_4$, выделен **VII**, т. пл. 128—129° (из сп.). В тех же условиях из 0,75 *г* **VI** получено 0,25 *г* **VIII**, т. пл. 128—129° При действии 2 *г* $NaBH_4$ на р-р 1 *г* **IV** в водн. CH_3OH образовалось 0,3 *г* **IX**, т. пл. 198—200° (из водн. CH_3OH), из которого действием CH_2N_2 получен **VIII**. А. Берлин

878. Аценафтены. IV. Хлорирование аценафтена и 5-хлораценафтена в присутствии большого количества металлического порошка. Гото, Нагаи (アセナフテンに關する研究 · 第4報 · 金屬粉末を多量に用いるアセナフテンおよび5-クロルアセナフテンの鹽素化について · 後藤信行, 永井芳男), 工業化學雜誌, Kogë kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 50—52 (япон.)

Изучен механизм хлорирования 5-хлораценафтена (**I**). Во избежание образования смолистых продуктов пропускают Cl_2 при 90° в смесь 1—5 *г* Zn-пыли, 4 *г* **I** в 50 *мл* CH_3OH, лед. CH_3COOH или C_6H_6, максим. выход дихлораценафтена (**II**) 52,6%. При применении Sn, Fe, Al, J_2 или $ZnCl_2$ в лед. CH_3COOH, C_6H_6 или дихлорэтане выход **II** ниже. Из 4 *г* аценафтена и 1 *г* Zn в C_6H_6 при 77° получено 3 *г* **I**. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 22429.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3367. Katsuya Inouye

879. Синтез соединений с конденсированными ядрами путем ацилирования кетонов. Уокер (Synthesis of fused-ring compounds via acylation of ketones. Walker Gordon N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2340—2341 (англ.)

При конденсации ангидрида гомовератровой к-ты (**I**) с циклич. кетонами в присутствии эфирата BF_3 происходят одновременно процессы ацилирования и циклизация. Из **I** и циклогексанона (**II**) получен 3,4-тетраметилен-4-окси-6,7-диметокситетралон-2, выход 68%, т. пл. 140—141°, дегидратированный нагреванием с полифосфорной к-той в 3,4-тетраметилен-6,7-диметоксинафтол-2, т. пл. 219—221°; ацетат, т. пл. 170—171°. Аналогично из **I** и циклогептанона (**III**) получен 3,4-пентаметилен-,6,7-диметоксинафтол-2, выход 29%, т. пл. 207—208°; ацетат, т. пл. 139—141°. При применении BF_3 в CH_3COOH из **I** и **II** образовался 1-ацетил-3,4-тетраметилен-6,7-диметоксинафтол-2 (**IV**), выход 38%, т. пл. 167—168°, а из **I** и **III** — 1-ацетил-3,4-пентаметилен-6,7-диметоксинафтол-2 (**V**), выход 11%, т. пл. 157—158°. Гидрированием в этилацетате (Pd/C, 80°) **IV** превращен в 1-(α-оксиэтил)-3,4-тетраметилен-6,7-диметокситетралол-2, т. пл. 171—173°, а **V**—в 1-(α-оксиэтил)-3,4-пентаметилен-6,7-диметокситетралол-2, т. пл. 142—144°. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных в-в. А. Берлин

880. Расщепление антрахинона гидроокисями щелочных металлов в соль бензойной кислоты. Шнейдер (Štěpení anthrachinonu alkalickými hydroxydy na benzoan. Schneider Jaroslav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 5, 188—192 (чеш.)

При 200—280° антрахинон (**I**) в керосине или парафине расщепляется КОН с образованием C_6H_5COOK. Одновременно протекает диспропорционирование **I** с образованием антрагидрохинона (**II**) и оксиантрахинонов. При применении NaOH (оптимальная т-ра 250—260°) расщепление **I** протекает несколько медленнее, но выход C_6H_5COOH (**III**) не меньше, чем с КОН. Пропускание тока воздуха через реакционную смесь увеличивает выход **III**, так как переводит образовавшийся **II** в **I**. 10 *г* **I** перемешивают (3 часа, 250—260°) в слабом токе воздуха со 150 *мл* керосина и 11,5 *г* порошкообразного КОН, фильтруют **III**, выход 84,4% на использованный **I**. И. Котляревский

881. Синтез *бис*-(метиламино)-дибромантрахинона. Хаяси (ジメチルアミノジブロムアントラキノンの合成收率の向上. 林隆之), 工業化學雜誌, Kogë kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 77—78 (япон.)

Смесь 1,2 *г* 1,5-*бис*-(метиламино)-антрахинона, 1,5 *г*

CH_3COONa, 23 *г* лед. CH_3COOH и 1,6 *г* Br_2 через 3 часа (~20°) нагревают 2 часа при 80°, получено 1,7 *г* 1,5-*бис*-(метиламино)-4,8-дибромантрахинона, т. разл. 215°. Аналогично из 1,3 *г* 1,8-*бис*-(метиламино)-антрахинона, 1,7 *г* CH_3COONa, 20 *г* лед. CH_3COOH и 1,7 *г* Br_2 (4 часа, ~20° и 2 часа, 80°) получено 1,3 *г* 1,8-*бис*-(метиламино)-4,5-дибромантрахинона, т. разл. 234° (из C_6H_5Cl).

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3371. Katsuya Inouye

882. **Реакция Нефа с 9,10-дигидро-(11-нитроэтано)-антраценами. Новый путь синтеза 9,10-дигидро-(11-кетоэтано)-антраценов. Н о л е н д, Б е й к е р, Ф р и м а н** (The Nef reaction on 9,10-dihydro-(11-nitroethano)-anthracenes. A new route to 9,10-dihydro-(11-ketoethano)-anthracenes. N o l a n d W a y l a n d E., B a k e r M. S c o t t, F r e e m a n H o w a r d I.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2233—2236 (англ.)

Синтезированные ранее (см. РЖХим, 1956, 64853, 68319) из антрацена (**I**) и нитроолефинов 9,10-дигидро-9,10-(11-нитроэтано)-**I** (**II**), 9,10-дигидро-9,10-(*транс*-11-нитро-12-фенилэтано)-**I** (**III**) и 9,10-дигидро-9,10-(*транс*-11-нитро-12-метилэтано)-**I** (**IV**) превращены по р-ции Нефа соответственно в 9,10-дигидро-9,10-(11-кетоэтано)-**I** (**V**), 9,10-дигидро-9,10-(11-кето-12-фенилэтано)-**I** (**VI**) и 9,10-дигидро-9,10-(11-кето-12-метилэтано)-**I** (**VII**). Наличие групп C_6H_5 и CH_3 в **III** и **IV** затрудняет течение р-ции. Строение **III** подтверждено восстановлением в 9,10-дигидро-9,10-(11-фенилэтано)-**I** (**VIII**), полученный также из **I** и стирола (**IX**). Приведены данные УФ- и ИК-спектров. К р-ру 0,271 *г* **II** в 15 *мл* насыщ. спирт. р-ра KOH при 0° прибавлена по каплям холодная конц. HCl до pH 2 и затем холодный водн. р-р KOH до pH 10; попеременное прибавление HCl и KOH повторено еще 3 раза, смесь нагрета (100°, 0,5 часа) и разбавлена 250 *мл* горячей воды; через 12 час. выделено 87% **V**, т. пл. 151—152,5° (из петр. эф.; возгонка); оксим, т. пл. 212—214°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 214,5—216° (из $CHCl_3$-бзн.). К р-ру 0,01365 моля **III** в 150 *мл* 70%-ного водн. р-ра KOH и 250 *мл* CH_3OH медленно прибавлена смесь 425 *г* конц. H_2SO_4 с 275 *мл* воды и 600 *мл* эфира; водн. слой извлечен эфиром и петр. эфиром, р-рители отогнаны в вакууме, из остатка хроматографированием (ХР) в C_6H_6 на Al_2O_3 выделен **VI**, выход 26%, т. пл. 157—159° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 187,5—189° (разл.; из сп.). Из 0,5 *г* **VI** в 5 *мл* толуола и 10 *г* амальгамированного Zn, 12 *мл* конц. HCl и 10 *мл* лед. CH_3COOH с последующим добавлением 10 *мл* конц. HCl и лед. CH_3COOH (кипячение, 24 часа), после ХР на Al_2O_3 получен **VIII**, выход 15%, т. пл. 97—99,5° (из CH_3OH). При нагревании 0,222 моля **I**, 0,114 моля **IX** (n^{26} *D* 1,5440), 1 *г* *n*-*трет*-бутилпирокатехина и 425 *мл* ксилола до 275° (затем 190—210°, 4 часа) и ХР продукта р-ции на Al_2O_3 также выделен **VIII**, выход 12%, т. пл. 99,5—100,5° (из сп.). Аналогично **VI**, из **IV** получен **VII**, выход 17%, т. пл. 121,5—123° (из петр. эф.), оксим (**X**), т. пл. ~164—166° (разл.; из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 220—230° (разл.; из сп.), одновременно выделено в-во $C_{15}H_{14}N_2O_3$, т. пл. 194—194,5° (из петр. эф.). При прибавлении щел. р-ра **IV** к смеси HCl (к-ты) и эфира выделены в-во $C_{10}H_{15}NO_5$, т. пл. 134—135,5° (из петр. эф.), 11% **VII** и 56% в-ва с т. пл. 173—175° (возгонка) предположительно, *син*- или *анти*-**X**. А. Берлин

883. **Международный коллоквиум по химии. Окисленные гетероциклы. М е н ц е р** (Colloque international de chimie «les hétérocycles oxygénés». M e n t z e r C.), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 12, 1229—1234 (франц.)

Краткое изложение докладов, прочитанных на коллоквиуме. А. В.

884. **Соединения дикумарола с некоторыми органическими основаниями. Э к ш т е й н, К о ц в а** (Połączenia dwukumarolu z niektórymi zasadami organicznymi. E c k s t e i n M., K o c w a A.), Acta Polon. pharmac., 1955, **11**, Dodatek: Pam. II Ogolnopolskiego Zjazdu nauk. Polsk. Towarz. Farmac. Łodzi, 63—64 (польск.; рез. русс., англ.)

Дикумарол образует соли с морфолином (т. пл. 216,5—218°), диметилколамином (т. пл. 137—138°) и диэтилколамином (т. пл. 175—176,5°), которые можно использовать для идентификации дикумарола

A. Roniewicz

885. **К химии 4-оксикумарина. Сообщение IV. Синтез 3-(1′-фенил-пропил)-4-оксикумарина. Ю н е к, Ц и г л е р** (Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins. IV. Mitteilung: Eine Synthese des 3-(1′-Phenyl-propyl)-4-hydroxy-cumarins. J u n e k H., Z i e g l e r E.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 218—222 (нем).

В продолжение работы по изучению термич. разложения дифениловых эфиров α-замещ. малоновой к-ты $(R''R'C_6H_3OCO)_2CHCH(C_6H_5)R$ (**1**) (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 74926) показано, что **I** ($R'=R''=H$, $R=C_2H_5$) (**Ia**) при 230—240° дает наряду с 3-(1′-фенилпропил)-4-оксикумарином(**II**) также 3′-(1′-фенилпропил)-4′-окси-(1,2-пироно-5′, 6′ : 3,4-кумарин) (**IIIa**) и пропенилбензол (**IV**). При 280—320° **Ia** дает только **IV** и **IIIa**. Аналогично из **I** ($R'=R''=H$, $R=CH_3$) (**Iб**) получены при 280° 3-(1′-фенилэтил)-4-оксикумарин (**V**) и соответствующий пиронокумарин (**IIIб**), а **I** ($R=R'=C_6H_5CH_2$, $R''=Cl$) (**Iв**) при 300° дает через 2 часа 3,8-дибензил-6-хлор-4-оксикумарин (**VI**), а через 3 часа — соответствующий пиронокумарин (**IIIв**).

IIIa $R'=C_2H_5$, $R''=R'''=H$; **IIIб** $R'=CH_3$, $R''=R'''=H$; **III в** $R'=R''=C_6H_5CH_2$, $R'''=Cl$

Нагревают 6 час. 3 *г* **Ia** при 230—240°, добавляют р-р NaOH, осаждают HCl (к-той), через 12 час. осадок растворяют в спирте и по охлаждении отделяют **IIIa**, т. пл. 204° (из лед. CH_3COOH); разбавлением фильтрата водой получают **II**, выход 15%, т. пл. 175—176° (из водн. CH_3OH). Нагревают 1 час 3 *г* **Ia** при 280° или 10 мин. при 320° и получают **IIIa**. Нагревают 40 мин. при 290—300° 3,5 *г* **Ia**, отгоняют **IV** и C_6H_5OH, к дистиллату добавляют щелочь и экстрагируют эфиром **IV**. Аналогично из 2,5 *г* **Iб** (1 час., 280°) получают **V**, выход 0,2 *г*, т. пл. 202° (из сп.), и **IIIб**, выход 0,3 *г*, т. пл. 190° (из лед. CH_3COOH); из 7 *г* **Iв** (2 часа, 300°) получают **VI**, выход 36%, т. пл. 196° (из CH_3OH) или (3 часа, 300°) **IIIв**, т. пл. 206° (из лед. CH_3COOH). Р. Журин

886. **Реакция Пехмана: кумарины из 2-этилгидрохинона и 4-этилпирогаллола. М е х т а, С а л и м а т х, Ш а х** (Pachmann reaction: coumarins from 2-ethylquinol and 4-ethylpyrogallol. M e h t a D. H., S a l i m a t h R. S., S h a h N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 136—139 (англ.)

Исследована конденсация 2-этилгидрохинона (**I**) и 4-этилпирогаллола (**II**) с различными β-кетоэфирами по Пехману и показано, что **I** и **II** более реакционноспособны, чем гидрохинон и пирогаллол соответственно. Установлено, что $POCl_3$ является лучшим конденсирующим агентом, чем H_2SO_4. К 5 *г* **I** и 5 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**III**) прибавляют 3 *мл* $POCl_3$, через 24 часа (20°) обрабатывают льдом и выделяют 6-окси-7-этил-4-метилкумарин (**IV**), выход 4,5 *г*, т. пл. 200° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 150° (из сп.); метоксипроизводное, т. пл. 165° (из сп.). Из 12,5 *г* ацетондикарбоновой к-ты (**V**), 7 *г* **I** и 25 *мл* конц. H_2SO_4 (24 часа, 0°) получают (6-окси-7-этилкумарил-4-)-уксусную к-ту (**VI**), выход 7 *г*, т. пл. 192° (разл., из CH_3COOH); ацетильное

производное, т. пл. 182° (разл., из сп.); метиловый эфир, т. пл. 185° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 188°. Декарбоксилированием **VI** при 195° в течение 15 мин. получают **IV**. Из 3 *г* **I**, 5 *г* этилового эфира ацетоянтарной к-ты (**VII**) и 12 *мл* конц. H_2SO_4 (24 часа, 20°) получают этиловый эфир (6-окси-7-этил-4-метилкумарил-3)-уксусной к-ты (**VIII**), выход 2 *г*, т. пл. 189° (из сп.); подкислением фильтрата выделяют 0,7 *г* свободной к-ты (**VIIIa**), т. пл. 285° (из лед. CH_3COOH); гидролизом **VIII** 10%-ным спирт. р-ром NaOH получают **VIIIa**; ацетильное производное **VIII**, т. пл. 126° (из сп.); ацетильное производное **VIIIa**, т. пл. 215° (из сп.); бензоильное производное **VIII**, т. пл. 145° (из сп.); метоксипроизводное **VIII**, т. пл. 169° (из сп.). Декарбоксилированием **VIIIa** получают 6-окси-7-этил-3,4-диметилкумарин (**IX**), т. пл. 245°, который получают также конденсацией 3 *г* **I** и 4 *г* $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$ в присутствии 3 *мл* $POCl_3$ (24 часа, 20°), выход 3 *г*; ацетильное производное, **IX**, т. пл. 149°; бензоильное производное **IX**, т. пл. 137° (из сп.); метоксипроизводное, т. пл. 188° (из разб. сп.). 3 *г* **I** конденсируют с 5 *г* $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (**X**) в присутствии $POCl_3$ и получают 6-окси-7-этил-4-фенилкумарин (в статье это соединение ошибочно названо 6-окси-7-фенил-4-метилкумарином), выход 1,5 *г*, т. пл. 194° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 125° (из сп.), Из 3 *г* **I** и 4 *г* этилового эфира *α-н*-бутилацетоуксусной к-ты получают 6-окси-7-этил-3-бутил-4-метилкумарин, выход 2 *г*, т. пл. 215° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 150° (из сп.). Из **II** и **III** в присутствии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ или с $POCl_3$ получают 7,8-диокси-6-этил-4-метилкумарин, т. пл. 204°. К смеси 8 *г* **V**, 3 *г* **II** и 10 *мл* H_2SO_4 прибавляют 5 *мл* H_2SO_4 и через 24 часа при 0° выделяют (7,8-диокси-6-этилкумарил-4)-уксусную к-ту, выход 2 *г*, т. пл. 215—216° (разл.); диацетильное производное, т. пл. 202—203° (из разб. сп.); дибензоильное производное, т. пл. 110°; диметоксипроизводное, т. пл. 112° (из воды); этиловый эфир, т. пл. 212—213° (из сп.); ацетильное производное эфира, т. пл. 100°; метоксипроизводное эфира, т. пл. 158°. Конденсацией **II** с **VII** в присутствии $POCl_3$ получают этиловый эфир (7,8-диокси-6-этил-4-метилкумарил-3)-уксусной к-ты, выход ~колич., т. пл. 152°, который гидролизуют конц. HCl и выделяют к-ту, т. пл. 275° (из CH_3COOH). Из **II** и **X** в присутствии 80%-ной H_2SO_4 получают 7,8-диокси-6-этил-4-фенилкумарин, т. пл. 145°. **II** с α-(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)-ацетоуксусным эфиром в присутствии $POCl_3$ дает 7,8-диокси-6-этил-3-(α-окси-β, β, β-трихлорэтил)-4-метилкумарин; трибензоильное производное, т. пл. 103° (из разб. сп.); триметоксипроизводное, т. пл. 144—145° (из сп.). 3 *г* **II**, 3 *г* молочной к-ты и 20 *мл* H_2SO_4 нагревают 1 час при 100°, выделяют 1 *г* продукта, т. пл. 171—172° (из воды); диацетильное производное, т. пл. 140° (из разб. сп.). Т. Краснова

887. **5,7-дихлоркумаранон-3. Схот, Классенс** (5,7-dichlorocoumaran-3-one. Schoot C. J., Klaassens K. H.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 3, 190—192 (англ.)

С целью получения физиологически активных соединений синтезирован 5,7-дихлоркумаранон-3 (**I**), выход 88%, т. пл. 127—130° (из сп.); О-ацетильное производное, т. пл. 105—106° (из водн. сп.). **I** получен взаимодействием 2,4-дихлоранизола [получен из 2,4-дихлорфенола и $(CH_3)_2SO_4$, выход 65%, т. кип. 103—104°/10 *мм*, т. пл. 26°] с $ClCH_2COCl$ ($AlCl_3$, CS_2), циклизацией образовавшегося при этом 3,5-дихлор-2-окси-ω-хлорацетофенона (**II**) (выход 45%, т. пл. 133° (из сп.)) и прибавлением р-ра CH_3COONa к кипящему р-ру **II**. Найдено, что **I** не обладает гормональной активностью. В. Зарецкий

888. **Об изохромане. Сообщение I. Раскрытие и замыкание цикла производных изохромана. Две новые перегруппировки. Рихе, Шмиц** (Ringöffnung und Ringschluß bei Isochroman-Abkommlingen. Zwei neue Umlagerungen. (I Mitteilung Über Isochroman). Rieche Alfred, Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1254—1262 (нем.)

Исследованы некоторые р-ции изохромана (**I**) и его производных. 1-бромизохроман (**II**), образующийся при прямом бромировании **I**, легко гидролизуется ледяной водой, превращаясь в диизохроманиловый-1 эфир (**III**). Тенденция к образованию **II** наблюдается и у других производных **I**; так 1-этоксиизохроман (**IV**), получающийся при нагревании **II** со спиртом и пиридином, и 1-ацетоксиизохроман (**V**), образующийся при кипячении **IV** с $(CH_3CO)_2O$, превращается в **III** с колич. выходом при простом хранении на воздухе. При нагревании р-ров **II** и обработке продукта $NaHSO_3$ получаются в результате раскрытия гетероцикла бисульфитное производное (**VIa**) 2-(β-бромэтил)-бензальдегида (**VI**) и изохроман-1-сульфонат-Na (**VII**), образующийся также из **IV** и $NaHSO_3$. **VII** при действии солянокислого 2,4-динитрофенилгидразина превращается в 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) 2-(β-окси этил)-бензальдегида (**VIII**), т. пл. 189°, образующийся также из всех аналогичных производных **I**: **II**—**V**, 1-окси-(**IX**) и 1-хлор-(**X**)-изохроманов и изохроманил-1- и ди(-изохроманил-1)-пероксидов. **X** претерпевает аналогичную перегруппировку только при 190°, превращаясь в 2-(β-хлорэтил)-бензальдегид (**XI**). При нагревании **VI** со спиртом и пиридином наблюдается обратная р-ция: замыкание цикла и образование **III**. Предложен ионный механизм обоих превращений. При гидролизе **V** холодным водно-спирт. р-ром щелочи часть в-ва превращается в **VIII**, а часть — в крайне неустойчивое, существующее в р-ре в-во, вероятно **IX**, которое при подкислении H_2SO_4 превращается в **III**, а при извлечении эфиром — в **VIII**. Улучшен синтез **I**. Синтезирован 1-фенилизохроман (**XII**). В смесь 2 молей β-фенилэтилового спирта (**XIII**) и 2,5 молей параформальдегида пропускают в течение 2 час. при 0° ток HCl, на следующий день удаляют в вакууме часть HCl, добавляют 100 *г* NaOH в 0,5 *л* воды, кипятят 2 часа и извлекают эфиром **I**, выход 94—96%, т. кип. 87—88,5°/10 *мм*; т. пл. 3°, $n^{20}D$ 1,5420. 20 *г* **XIII** и 25 *г* C_6H_5CHO насыщают при 0° HCl, в смесь пропускают HCl еще 5 час. при 70°, перегоняют и получают **XII**, выход 6,7%, т. кип. 165—165,5°/7 *мм*, т. пл. 89° (из сп.); или 30 *г* **I** в 0,2 *л* C_6H_6 бромируют в УФ-свете 36 *г* Br_2, приливают 18 *мл* пиридина, полученный р-р вливают при 0° в р-р C_6H_5MgBr (из 52 *г* C_6H_5Br, 8 *г* Mg и 150 *мл* эфира), нагревают при 100° и получают **XII**, выход 43,3%. 40 *г* **I** в 240 *мл* CCl_4 бромируют в УФ-свете 48 *г* Br_2, приливают смесь 50 *мл* спирта и 50 *мл* пиридина, нагревают 1 час при 100°, отделяют осадок, отгоняют р-ритель, остаток встряхивают с 250 *мл* эфира и 250 *мл* ледяной воды, эфирный слой перегоняют и получают **IV**, выход 79%, т. кип. 113—115°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5180. 20 *г* **VI**, 50 *мл* спирта и 10 *мл* пиридина кипятят 30 час., отгоняют спирт, остаток встряхивают с 150 *мл* ледяной воды и 0,2 *л* CCl_4, перегоняют и получают **IV**, выход 59,6%. 50 *г* **IV** и 0,1 *л* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, перегоняют и получают **V**, выход 87%, т. кип. 140—141°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260, d_4^{20} 1,1592. Нагревают 6 час. 10 *г* **III** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают **V**, выход 75,5%. Р-р **II** (из 25 *г* **I**, 30 *г* Br_2 и 150 *мл* CCl_4) выливают на лед, органич. слой промывают р-ром $NaCO_3$, отгоняют CCl_4, остаток растворяют в 250 *мл* пиридина, нагревают, приливают воду до помутнения р-ра и получают **III**, выход 61—76%, т. пл. 143—144°, 1 *г* **VIII** перегоняют в вакууме и получают **III**, выход 29%. 10 *г* **IV** и 0,1 *л* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$ оставляют на 2 дня периодически встряхивая и получают **VII**, выход 81%;

или р-р II (из 50 г I, 0,2 л CCl_4 и 60 г Br_2) нагревают 1 час при 100°, отгоняют CCl_4, приливают 250 мл 40%-ного р-ра $NaHSO_3$, на следующий день отделяют VII, выход 23%, фильтрат оставляют на 7 дней и получают VIa, выход 46%. Бромируют 20 г I, отгоняют в течение 1 часа р-ритель, приливают 30 мл 48%-ного р-ра HBr, смесь кипятят 5 мин. и извлекают эфиром VI, выход 69%, т. кип. 82—83°/0,1 мм, n^{20} D 1,5862, d_4^{20} 1,4337. 5 г IV и 20 мл CH_3COCl нагревают 2 часа при 60°, разгоняют в вакууме и получают X, выход 60—80%, т. кип. 113,5—122°/6,5 мм. Неочищ. X (из 5 г IV) нагревают 10 мин. при 190—200° и перегоняют XI выход 82%, т. кип. 129—130°/11 мм, n^{20} D 1,5632, d_4^{20} 1,181; ДНФГ, т. пл. 193°. 0,05 моля V и 0,1 л 1 н. р-ра NaOH встряхивают 30 мин. и получают VIII, выход 75—85%, т. пл. 75° (из CCl_4). Д. Витковский

889. Ксантоны. Часть IV. Новые синтезы оксиксантонов и оксибензофенонов. Гровер, Шах, Шах (Xanthones. Part IV. A new synthesis of hydroxyxanthones and hydroxybenzophenones. Grover P. K., Shah G. D., Shah R. C.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3982—3985 (англ.)

Конденсацией оксибензойных к-т (I) с фенолами (II) присутствии смеси $POCl_3$ и $ZnCl_2$ при 60—80° получены оксибензофеноны (III), которые затем при нагревании с водой при 180—220° превращены в оксиксантоны (IV). В случае конденсации с к-тами типа γ-резорциловой (V) с флороглюцином (VI) или орсином (VII) сразу образуются соответствующие IV. Смесь I, II, $POCl_3$ и $ZnCl_2$ нагревают 1,5—2 часа, охлаждают, выливают на ледяную воду, отделяют, промывают $NaHCO_3$ и получают III. Так, из 1 г салициловой к-ты (VIII), 1,4 г пирогаллола (IX), 3 г $ZnCl_4$ и 7 мл $POCl_3$ получают 2,2',3,4-тетраоксибензофенон (X), выход 0,9 г, т. пл. 103—104° (из воды), 149° (после сушки в вакууме при 100°); тетраацетат (ТА), т. пл. 117—118° (из сп.); из β-резорциловой к-ты (XI) и резорцина (XII)—2,2',4,4'-тетраоксибензофенон (XIII), т. пл. 196—198° (из воды); тетраметиловый эфир, т. пл. 126—128° (из разб. сп.); ТА, т. пл. 146—147° (из сп.); из 2-окси-4-метоксибензойной к-ты и монометилового эфира XII —2,2'-диокси-4,4'-диметоксибензофенон (XIV), т. пл. 139—140° (из бзл.). 2,4,2',3',4'-пентаоксибензофенон (XV) получают из XII и 2,3,4-триоксибензойной к-ты, т. пл. 187—188° (из водн. сп.), XV образуется также из XI и IX. 0,5 г X и 20 мл воды нагревают при 180—200° 5 час. и получают 3,4-диоксиксантон, т. пл. 240—241° (из сп.); диметиловый эфир (ДМЭ), т. пл. 157° (из сп.); диацетат (ДА), т. пл. 163—164°. Аналогично получают: из XIII 3,6-диоксиксантон (XVI), т. пл. >330° (из разб. C_5H_5N); ДА, т. пл. 205—206°; ДМЭ, 187° (из сп.); из XV 3,4,6-триоксиксантон, т. пл. >340°; триацетат (ТрА), т. пл. 209—211°, из CH_3COOH, триметиловый эфир (ТрМЭ), т. пл. 153—154° (из сп.). Из XIII и $NH_2OH \cdot HCl$ получают оксим XVI, т. пл. 283—285° (из лед. CH_3COOH). 1 г VIII, 1,4 г VI, 3 г $ZnCl_2$ и 7 мл $POCl_3$ при 60—70° дают 1,3-диоксиксантон, выход 0,8 г, т. пл. 256—258° (из разб. сп.); ДМЭ, т. пл. 169—170° (из сп.); ДА, т. пл. 149° (из сп.). Аналогично получены: 3,8-диоксиксантон из V и XII т. пл. 246—247° (из водн. C_5H_5N); ДА, т. пл. 155° (из разб. сп.) 1,3,6-триоксиксантон из флороглюцинкарбоновой к-ты и XII и из XI и VI, т. пл. 323—324°; ТА, т. пл. 172—173° (из сп.); ТМЭ, т. пл. 155—156°; 1,6-диокси-3-метилксантон (XVII) из XI и VII, т. пл. 326—327° (из разб. C_5H_5N); ДА, т. пл. 161—162°, а также из *n*-орселлиновой к-ты и XII; 1-окси-6-метокси-3-метилксантон получен из XVII действием $(CH_3)_2SO_4$, т. пл. 155—156° (из сп.); 1,3-диокси-7-метоксиксантон из 2-окси-5-метоксибензойной к-ты (XVIII), и VI, т. пл. 239—240° (из разб. сп.); ДА, т. пл. 210—212° (из CH_3COOH); ТрМЭ, т. пл. 171—173°; диметилируется HJ в 1,3,7-триоксиксантон, т. пл. 316—318° (из разб. сп.); 1-окси-7-метокси-3-метилксантон из XVIII и VII, т. пл. 155—156° (из разб. C_5H_5N); ацетат, т. пл. 157—158°; деметилирование HJ приводит к 1,7-диокси-3-метилксантону, т. пл. 251—252° (из разб. C_5H_5N). Часть III см. РЖХим, 1955, 46060. Н. Гринева

890. О расщеплении бензольных, тиофеновых и фурановых колец ультразвуком. Цехмейстер, Уолкейв (On the cleavage of benzene, thiophene and furan rings by means of ultrasonic waves. Zechmeister L., Wallcave L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2853—2855 (англ.)

Бромбензол (I), йодбензол (II), α-бромтиофен (III), α-йодтиофен (IV), α-бромфуран (V) и другие подобные соединения были смешаны с водн. $AgNO_3$ и подвергнуты воздействию ультразвука при 40°; источник — титанато-бариевый чашеобразный преобразователь диам. 9 см, питаемый переменным током (125 в, 550—600 кгц). В выделенных при 6-часовом озвучивании осадках галоидного серебра или Ag_2S обнаружены ацетилениды и диацетилениды серебра, содержание которых составило в % от теоретически возможных кол-в для I—V соответственно: 6—11, 15—16, 9—10, 7—16 и 8—9. Описаны методы разделения, идентификации и колич. оценки осадка на содержание ацетиленидов и диацетиленидов. Л. Сысоев

891. Изопропилирование метил-2-тиенилкетона по реакции Фриделя — Крафтса. Спейт, Жермен (Friedel — Crafts isopropylation of methyl 2-thienyl ketone. Spaeth Earl C., Germain Christine B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4066—4069 (англ.)

Установлено, что при изопропилировании метил-2-тиенилкетона (I) по Фриделю — Крафтсу образуется в основном 4-изопропил-I (II) и небольшое кол-во 5-изопропил-I (III); 3-изопропил-I (IV) не был обнаружен. Приведено 3 метода изопропилирования. Метод А. К охлажд. до —10° смеси 400 мл CS_2 и катализатора добавляют (30 мин.) р-р I и изопропилхлорида (V), нагревают до ~20° или до кипения и разлагают льдом Водн. слой извлекают эфиром. Перегонкой получают фракцию 70—130°/15—10 мм. Метод Б. К смеси 400 мл CS_2 и катализатора добавляют (~20°, 30 мин.) I, перемешивают 1—2 часа и пропускают сухой пропилен (VI) при 25° или при кипении. Разлагают и обрабатывают аналогично А. Метод В. К жидкому HF добавляют (0°,5 мин.) I, пропускают 3 часа VI при 0° (перемешивание). Через 24 часа после испарения HF при ~20° смесь выливают в лед, нейтрализуют Na_2CO_3, добавляют 4 объема воды и эфира и обрабатывают аналогично А. Изучена зависимость выхода II и III от условий р-ции по методу А, причем использовались: 0,4 моля $AlCl_3$, 0,2 моля V, 0,2 моля I, время р-ции 24 часа, т-ра —10+25° (перечисляются изменения условий, общий выход II и III в %, кол-во прореагировавшего I в %, содержание II в %, содержание III в %): —, 43—51, 53—63, 92—87, 4—11; при кипении реакционной смеси, 50, 64, 95, 3; время р-ции 48 час., 37, 58, 99, I; время р-ции 12 час.; 52, 63, 88, 11; без р-рителя, 42, 61, 86, 15; 0,25 моля V, 48, 51, 78, 19; 0,1 моля V, 64, —, 97, 3; 0,21 моля $AlCl_3$, 9, 31, 97, 1. Изучена также зависимость выхода II и III от природы катализатора и алкилирующего агента, причем использовались 0,4 моля катализатора, 0,2 моля I, время р-ции 24 часа, р-ритель CS_2 (перечисляются метод, катализатор, алкилирующий агент, общий выход в %, кол-во прореагировавшего I в %, содержание II и III в %): Б, $AlCl_3$, 0,4 моля VI пропускают 3,5 часа при кипении, 13, 34, 95, 5; А (т-ра —10+25°), $AlBr_3$, 0,2 моля V, 62, 73, 82, 18; Б, $AlBr_3$, 0,2 моля VI пропускают 1,25 часа при 25° и оставляют на 24 часа при 25°,

51, 64, 89, 9; А (т-ра — 10 +25°), $FeCl_3$, 0,2 моля V, 20, 35, 92, 8; В (без р-рителя), 200 *мл* HF, 0,8 моля VI, 3, 9, 83, 13. Показано, что внутри- и межмолекулярная миграция *изо*-C_3H_7-группы в продукте моноизопропилирования не оказывает заметного влияния на выход II и III в исследованных условиях. Строение II и III подтверждено ИК-спектрами поглощения и встречным их синтезом; для сравнения был получен также IV, причем III (семикарбазон, т. пл. 208—209°) получен ацетилированием 2-изопропилтиофена, а II (т. кип. 73°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5422; семикарбазон, т. пл. 210,5—211,5) и IV (т. кип. 58/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5422; семикарбазон, т. пл. 183—185,5°) при ацетилировании 3-изопропилтиофена. Полученные встречным синтезом IV и II окисляют, в 3-(VII) и 4-изопропил-2-тиофенкарбоновые (VIII) к-ты соответственно. VII (т. пл. 110—111,5°) и VIII (т. пл. 92—93°) переводят в *п*-бромфенациловые эфиры (т. пл. 88—89° и 80,5—81,5° соответственно). При гидрогенолизе над Ni-Ренея в р-ре NaOH VII дает β-изопропилвалерьяновую к-ту (*п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 32,5—33,5°), а VIII — γ-изопропилвалерьяновую к-ту (*п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 55—56°). Даны УФ-спектры поглощения II, III и IV.

М. Рыбинская

892. Реакция тиаксантгидрола с соединениями, содержащими активный водород. Савицкий, Оливерио (Reaction of thiaxanthydrol with compounds containing active hydrogen. Sawicki Eugene, Oliverio Vincent T.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 183—189 (англ.)

Ксантгидрол (I) и тиаксантгидрол (II), реагируя в среде CH_3COOH и спирта с соединениями, содержащими активный водород, образуют производные типа R—X (III) и X—R—X (IV) (X = ксантил-9) или соответственно R—Y (V) и Y—R—Y (VI) (Y = тиаксантил-9). Некоторые из полученных соединений фосфоресцируют и (или) флюоресцируют. Исследованы цветные р-ции I и II с производными карбазола, индола, β-дикетонами и барбитуровой к-той и предложено строение некоторых образующихся при этом красителей. К 0,005 моля I в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH и 1,5 *мл* спирта прибавляют р-р 0,005 моля $FCH_2CH_2OCONH_2$ в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH и 1,5 *мл* спирта, выдерживают 3 дня при ~ 20°; получают β-фторэтил-N-9-ксантилкарбамат, выход 71%, т. пл. 183—184° (из C_7H_{16}). Аналогично синтезированы следующие соединения: 1) RCONHX (VII) и RCONHY (VIII), выход 60—80%, указаны R, т. пл. в °C VII и VIII (из C_5H_{12}, C_6H_{14} или C_7H_{16}): CH_3O, 192—193, 155—156; F_3CCH_2O, 166—167, 126—128; $ClCH_2CH_2O$, 171—172, 114—116; FCH_2CH_2O, 183—184, 161—162; C_2H_5O, 170—171, 170—171; $CH_2=CHCH_2O$, 147—148, 106—107; *н*-C_3H_7O, 144—145, 123—124,5; *н*-C_4H_9O, 140—141, 91—92; *изо*-C_4H_9O, 145—146, 118—119; *н*-$C_5H_{11}O$, 146—147, 83,5—85; *н*-$C_6H_{13}O$, 120, 80—81; C_2H_5S, 173—174, 147—149; 2) RSX (IX) и RSY (X), выход 80—95% (время р-ции 1 час), указаны R, т. пл. в °C IX и X (карбоновые к-ты — из воды или водн. сп., остальные — из C_5H_{12} или C_6H_{14}): $HOOCCH_2$, 131—132, 165—167; CH_3CH_2, 63—65, 135—136; $HOOCCH_2CH_2$, 84—85, 132—133; $HOOCCH_2CH(COOH)$, 207—208, 234—235 (разл.); $CH_3(CH_2)_4$, —, 104—105; *п*-$O_2NC_6H_4$, 133—135, 164—166; C_6H_5, 77—78, 152—153; $CH_3(CH_2)_7$, 37—38, 64—65; β-нафтил, 137—138, 217—218; 3) (RCO) (R'CO)CR''X (XI) и (RCO) (R'CO)CR''Y (XII), выход 60—80%, указаны R, R', R'', т. пл. в °C XI и XII (из C_6H_{14} или C_7H_{16}): CH_3, CH_3, H, 152—153, 165—166; CH_3, OC_2H_5, H, 87—89, 117—118; α-тиенил, CF_3, H, 133—134, 143—144; C_6H_5, CH_3, H, 171—172, 150—152; R + R' = *о*-C_6H_4, NO_2, 157—158, 188—189; R + R' = *о*-C_6H_4, H, 143—145 (разл.), 141—142; 4) IV и VI (указаны R, выход в %, т. пл. в °C IV и VI): S, 10—30, 179—180 (разл., из C_6H_{14}-C_7H_{16}), 184—185 (разл., из C_6H_{14}-C_7H_{16}): Se, 10—30, 145—146 (разл., из C_6H_{14}-C_7H_{16}), ~190 (из C_6H_{14}-C_7H_{16}); NHCONH, 40—50, 274 (разл., из $(CH_3)_2NCOH$), 283—285 [из $(CH_3)_2NCOH$]; C = CHCH = CN (с мостиком между C и N), 70—75, 198—201 (из метилцеллосольва), 238—239 (из метилцеллосольва); 5) RNHX (XIII) и RNHY (XIV) (указаны R, выход в %, т. пл. XIII и XIV): 2-Cl-4-O_2N—C_6H_3, 30—50, —, 170—172; 2-$O_2NC_6H_4$, 30—50, 201—202, 150—151; 2-O_2N-4-$CH_3OC_6H_3$, 30—50, 164—165, 165—167; 3-нитродибензофурил-2, 30—50, 230—231, —; 4-C_6H_5-2-$O_2NC_6H_3$, 30—50, 181—182, 170—171; 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2$, 70—80, 186—187 (из бзл. или сп.), —; 4-$BrC_6H_4SO_2$, 70—80, 216—217 (из бзл. или сп.), —; 3-$O_2NC_6H_4SO_2$, 70—80, 206—207 (из бзл. или сп.), —; 3-$O_2NC_6H_4CONH$, 10, 191—192, 194—195 (из бзл. или сп.); 4-$C_2H_5OC_6H_4NHCO$, 70—80, 245, 232—233 (из метилцеллосольва); 6) III и V (указаны R, выход в %, т. пл. III и V в °C): 9-метилкарбазолил-3, 30—50, 193—195, 162—163 (из метилцеллосольва); индолил-3, 30—50, —, 155—156 (из бзл. или сп.); N^4-сульфадиазино-, 30—50, 246—247, —; N^4-сульфаниламидопиридино-, 30—50, 241—242, —; O_2NCH_2, 10, 186—188 (из бзл. или сп.), —; $(CN)_2CH$, 70—80, 186—188, —.

А. Гуревич

893. Соединения, содержащие непосредственно связанные пиррольные кольца. Часть 1. Новый тип пиррольного пигмента. Элвидж, Фитт, Линстед (Compounds containing directly linked pyrrole rings. Part I. A new type of pyrrole pigment. Elvidge J. A., Fitt John S., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 244—246 (англ.)

При кипячении (1 час) 5-цианоэтоксикарбонилметилен-2-иминопирролидина (4 *г*) с пропионовой к-той (40 *мл*) в присутствии пиридина (1 *мл*) образуется с выходом 0,7% ди-(5-цианэтоксикарбонилметилен-2-пирролидинилиден) (I), выделенный хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6, вымывание 5%-ным спиртом в C_6H_6), темно-красные призмы, не имеет характерной т-ры плавления, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 5630, 5240 А (ε 78,600, 51400); $\lambda_{макс}$ (в бзл.) 5810, 5400 А. Строение I подтверждено окислением пигмента в смеси лед. CH_3COOH и разб. H_2SO_4 посредством 0,1 н·$KMnO_4$ с образованием известного 5-цианэтоксикарбонилметиленпирролидона-2. Механизм образования I неясен. Спектры I в CH_3OH, ацетоне и CH_3COOH подобны таковым в этаноле, а в пиридине подобны таковым в C_6H_6. I легко дает нестойкие комплексы с ацетатами Cu или Ni в пиридине ($\lambda_{макс}$ 6270 и соответственно 6230 А) с NaOH в воде, $\lambda_{макс}$ 6050 А, добавка CH_3COOH немедленно разрушает комплексы. По окраске и тонкой структуре I подобен индиго. Образование интенсивно окрашенного пигмента при непосредственной связи частично гидрированных пиррольных колец наблюдается впервые.

Л. Яновская

894. Реакция Померанца — Фрича в пиррольном ряду. Синтез апогармина. Херц, Токкер (The pomeranz — Fritsch reaktion in the pyrrole series. The synthesis of apoharmine. Herz Werner, Tocker Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6355—6357 (англ.)

Конденсацией 2-пирролальдегида (I), 2-ацетилпиррола (II) и N-метил-2-пирролальдегида (III) с диэтилацеталем аминоуксусного альдегида (IV) получены соответственно аминоацетали (V—VII). Циклизация V приводит к изомерным пирроло(1,2-а)-пиразину (VIII) и пирроло-(2,3-с)-пиридину-(6-азаиндолу) (IX). При циклизации VI выделены 1-метилпирроло-(1,2-а)-пиразин (X) и апогармин (XI), что является первым прямым синтезом XI. Продукт циклизации VII идентифицирован как N-метилпирроло-(2,3-с)-пиридин (XII). 2-гомовератроилпиррол (XIII) с трудом образует оксим, который не поддается ни каталитич. гидрированию,

ни восстановлению $LiAlH_4$. 8 *г* I и 13 *г* IV в 35 *мл* толуола кипятят в приборе Дина и Старка до окончания выделения воды (~20 мин.), р-ритель и избыток IV удаляют при 2 *мм*, выход V 58%, т. кип. 119—125°/2 *мм*, n^{21} *D* 1,4731; пикрат, т. пл. 173°. Аналогично из 5 *г* II и 10 *г* IV в 35 *мл* толуола получают VI, выход 81%, т. кип. 126—130°/2 *мм*, n^{20} *D* 1,5125; пикрат, т. пл. 118°. VII (из 7 *г* III и 15 *г* IV), выход 91%, т. кип. 94°/0,5 *мм*, n^{20} *D* 1,5988. К нагретым до 100° 15 *г* полифосфорной к-ты добавляют 2 *мл* $POCl_3$ и, прекратив нагревание, приливают (10 мин.) 2,1 *г* V, смесь нагревают при 120° до окончания выделения HCl, выливают в 150 *мл* воды, водн. слой извлекают C_6H_6, подщелачивают и снова извлекают C_6H_6, из последнего экстракта перегонкой выделяют VIII, выход 21%, т. кип. 71°/2 *мм*, n^{20} *D* 1,6176; пикрат, т. пл. 212°; из остатка возгонкой (130°/1 *мм*) получают IX, выход 2,2%, т. пл. 129,5° (из бзл.). При аналогичной циклизации 1,2 *г* VI выделяют с выходом 23% X, т. кип. 82°/1,5 *мм*, n^{20} *D* 1,6910; пикрат, т. пл. 230°, и из остатка возгонкой (168°/1 *мм*) — XI, выход 5,1%, т. пл. 183° (из бзл.) (в отдельных опытах, воспроизвести которые не удалось, выход XI достигал 25—35%). Циклизацией 2 *г* VII в тех же условиях получают XII, выход 27%, т. кип. 140—141°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,6932; пикрат, т. пл. 194—195°. К C_2H_5MgJ (из 0,103 моля C_2H_5J) добавляют по каплям при 5—10° 0,101 моля пиррола в 50 *мл* эфира, перемешивают 30 мин. и при охлаждении <0° медленно приливают 0,093 моля хлористого гомовератроила в эфире, смесь перемешивают ~12 час., добавляют 250 *мл* конц. р-ра NH_4Cl и 100 *мл* C_6H_6, р-рители удаляют в вакууме и выделяют XIII, выход 7,2%, т. пл. 99° (из бзл. с добавлением лигр.); оксим (1,48 *г* XIII, 4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 10 *мл* пиридина, кипячение 24 часа, выход 0,13 *г*), т. пл. 170—171° (из абс. сп.).

С. Гурвич

895. О некоторых производных индола. Ротштейн, Фейтельсон (Sur quelques dérivés de l'indol. Rothstein Robert, Feitelson Bruce N.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1042—1043 (франц.)

Циклизацией фенилгидразонов действием HCl получен ряд замещ. 2-метилиндолов (I) и определены оптимальные условия их синтеза. Синтезированы следующие I (указаны заместитель в положении 3 и 5, р-ритель, продолжительность и т-ра р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, пикрат, т. пл. в °С): CH_3, CH_3, абс. спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 80, —, 121, —; C_2H_5, CH_3, абс. спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 61, 146/4, 66, 151; *н*-C_6H_7, CH_3, абс. спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 60, 155/4, 59, 128; *изо*-C_3H_7, CH_3, абс. спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 56, 152/15, 79, 155; CH_3, Cl (II), абс. спирт, 90 мин. при кипении, 92, —, 143, 132; C_2H_5, Cl, абс. спирт, 90 мин. при кипении, 79, —, 76, 157; *н*-C_3H_7, Cl, абс. спирт, 90 мин. при кипении, 57, 145/3, 62, 137; *изо*-C_6H_7, Cl, абс. спирт, 90 мин. при кипении, 51, 160/5, 63, 166; CH_3, Br, абс. спирт, 30 мин. при кипении, 76, —, 138, 147; C_2H_5, Br, абс. спирт, 30 мин, при кипении, 53, 162/4, 101, 156; *н*-C_3H_7, Br, абс. спирт, 30 мин. при кипении, 48, 155/2, 53, 135; *изо*-C_3H_7, Br, абс. спирт, 30 мин. при кипении, 38, 166/4, 55, 162; CH_3, $COOC_2H_5$, 95%-ный спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении 54, —, 115, —; C_2H_5, $COOC_2H_5$, 95%-ный спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 50, —, 102, —; *н*-C_3H_7, $COOC_2H_5$, 95%-ный спирт, 24 часа при ~20° и 90 мин. при кипении, 46, —, 108, —; *н*-C_3H_7, NO_2, вода, 3 часа при ~100°, 20, —, 164, —; *изо*-C_3H_7, NO_2, вода, 6 час. при ~100°, 31, —, 169, —. Получены также следующие I (указаны заместители в положении 3 и 5, т. пл. в °С): CH_3, $CONHNH_2$, 234; C_2H_5, $CONHNH_2$, 212; *н*-C_3H_7, $CONHNH_2$, 190; CH_3, COOH (III), 240; C_2H_5, COOH (IV), 213; *н*-C_3H_7, COOH, 205. Методом, описанным ранее (см. Perkin, Robinson, J. Chem. Soc., 1921, 1640) для мета-изомера синтезирован 4-$C_2H_5OOCC_6H_4NHNH_2$, т. пл. 114,5°. II слабо бактерициден по отношению к стафилококкам, 2,3-диметил-5-нитроиндол действует на стафилококки и бактерии *Coli*, III и IV снижают кровяное давление.

А. Гуревич

896. Получение 4-йодоксиндола, 4-йодиндола, 4-йодскатолилацетона и родственных соединений. Хардеггер, Корроди (Herstellung von 4-Jod-oxindol, 4-Jod-indol, 4-Jod-skatolyl-aceton und verwandten Verbindungen. Hardegger E., Corrodi H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 514—517 (нем.)

Исходя из 2-йод-6-нитротолуола (I) через 2-йод-6-нитрофенилпировиноградную к-ту (II) [26,3 *г* I, 4 *г* K, 14,6 *г* $(COOC_2H_5)_2$, выход К-енолята II 85%, выход II 90%, т. пл. 126° (из бзл.)] и 2-йод-6-нитрофенилуксусную к-ту (III) [4 *г* II, 25 *мл* 0,5 н. NaOH, 15 *мл* 15%-ного р-ра H_2O_2; т.пл. 180° (из CH_3OH)] синтезирован 4-йодоксиндол (IV) [3 *г* III, 15 *мл* 15%-ного р-ра NH_4OH восстанавливают 25 *г* $FeSO_4$ в 50 *мл* воды и 25 *мл* конц. р-ра NH_4OH; т. пл. 217° (сублимирован.)]. Из II через 4-йодиндолкарбоновую-2 к-ту (V) [получена аналогично IV, т. пл. 265° (разл., из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 159° (из CH_3OH), этиловый эфир, т. пл. 164° (из CH_3OH)] получен 4-йодиндол (VI) [кипячение 3 часа 10 *г* V, 4 *г* Cu_2J_2 и 1 *г* Cu в 15 *мл* хинолина, выход 50—70%, т. пл. 90° (из эф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 172° (из водн. CH_3OH)]. Получить VI циклизацией 4-йод-6-формаминотолуола, т. пл. 129° (из CH_3OH) не удалось. Из VI, пиперидина и CH_2O получен 4-йод-3-пиперидинометилиндол (VII), т. пл. 178° (разл., из CH_3OH), пикрат, т. пл. 157—158° (из CH_3OH), превращенный в неочищ. 4-йодскатолилацетоуксусный эфир [2,4 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 0,22 *г* Na, 10 *мл* абс. спирта, 2,8 *г* VII, 1,75 *г* $(CH_3)_2SO_4$, 4 часа, ~20°], дающий при нагревании с 25 *мл* 40%-ного р-ра NaOH 4-йодскатолилацетон (VIII), т. пл. 103° (из бзл.-циклогексана). IV, VI, VIII могут применяться в синтезе соединений ряда эрголина. Все т-ры плавления исправлены.

В. Зарецкий

897. Модели энзимов. III. Синтез некоторых новых производных оксиндола. Эндлер, Беккер (Enzyme models. II. Synthesis of some new oxindole derivatives. Endler Abraham S., Becker Ernest I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6608—6610 (англ.)

В продолжение работы (см. сообщение II, J. Phys. Chem., 1952, **56**, 722) получены 3-(α,α-диметилбензилимино)-оксиндол (I), 3-метил-3-аминооксиндол (II), 3-метилоксиндол (III), 3-метил-3-оксиоксиндол (IV), 1-метил-3-ацетаминооксиндол (V), моноацетил-3-аминооксиндол (VI) и заново изучен синтез 3-бензилиденаминооксиндола (VII). Полученные в-ва представляют интерес как органич. катализаторы декарбоксилирования бензоилмуравьиной к-ты. Смесь 34 ммолей изатина, 140 *г* *о*-ксилола, 33 ммолей α,α,-диметилбензиламина, 10 *г* диметиланилина и 30 *г* *н*-бутанола кипятят 2 часа, упаривают до 75 *мл*, получают I, выход 40%, т. пл. 216—218° (из диоксана-бзл.). 0,224 ммоля *о*-нитроацетофенона, 100 *мл* CH_3OH, 75 *мл* воды, 0,46 моля NH_4Cl, 0,51 моля NH_4HCO_3 и 0,51 моля NaCN встряхивают 14 час. при 60—70°, упаривают до 150 *мл*, подкисляют до pH 4, разбавляют водой до 250 *мл*, упаривают до 150 *мл*, промывают C_6H_6, получают 5-метил-5-(2-нитрофенил)-гидантоин (VIII), выход 68%, т. пл. 193,7—194,7° (из CH_3OH-толуола): VIII гидрируют в CH_3OH в присутствии 5%-ного Pd/C (20—30°, ~3,5 *ат*), получают 5-метил-5-(2-аминофенил)-гидан-

тоин (IX), выход 95%, т. пл. 298—300°. 0,083 моля IX и р-р 0,75 моля NaOH в 400 *мл* воды кипятят в атмосфере N_2 48 час., нейтрализуют до pH 5, упаривают до 50 *мл*, извлекают метанолом, упариванием выделяют хлоргидрат II, обрабатывают избытком NH_4OH, выпаривают досуха, извлекают толуолом II, выход 66%, т. пл. 182,2—183,2° (из бутанола); диацетильное производное [$(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH, CH_3COONa, выпаривание досуха при ~100°], выход 67%, т. пл. 191—192° (из толуола); р-р II в CH_3OH смешивают с C_6H_5CHO (X), упаривают до 2 *мл*, растворяют в C_6H_6, вновь выпаривают, получают 3-бензилиденамино-3-метилоксиндол, выход 19%, т. пл. 145,2—146° (из разб. CH_3OH). Смесь 0,181 моля *о*-хлорацетофенона, 0,8 моля NaCN, 0,94 моля $(NH_4)_2CO_3$, 0,48 моля $NaHSO_3$, 0,93 моля NH_4Cl, 100 *мл* воды и 150 *мл* CH_3OH перемешивают при 20—30° 48 час., получают 5-метил-5-(2-хлорфенил)-гидантоин (XI), выход 61%, т. пл. 200,2—201° (из CH_3OH-толуола). 0,044 моля XI, 1,8 моля 28%-ного NH_4OH и 0,035 моля CuCl перемешивают при 80—95° 48 час., получают IX, выход 32%, т. пл. 297—298° (из воды). При перемешивании (110°, 24 часа) XI с 28%-ным NH_4OH, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и порошком Cu образуется 5-метил-5-фенилгидантоин с выходом 62%. Ацетилированием [CH_3COOH, CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$, ~20°] хлоргидрата 3-аминооксиндола получен VI, выход 10%, т. пл. 248—249,5° (из *изо*-C_3H_7OH-бзл.). Гидрированием оксима 1-метилизатина в HCl (к-те) с последующим ацетилированием полученного хлоргидрата 1-метил-3-аминооксиндола получен V, т. пл. 213—214°. Очистка VII (см. J. Organ. Chem., 1951, 16, 1349) осуществлена кипячением с сухим пиридином (30 мин.), разбавлением охлажд. р-ра равным объемом циклогексана, выход ~20% от неочищ., т. пл. 250—252°. VII получен также нагреванием (~100°, 1 час) смеси 0,02 моля *п*-толуолсульфоната 3-аминооксиндола, 0,03 моля CH_3COONa и 0,019 моля X в 100 *мл* CH_3OH, выход VII 19%. Кислотный гидролиз VII (2 н. HCl, нагревание с отгонкой) привел к разложению на исходные компоненты X и аминооксиндол). β-Пропионилфенилгидразин циклизуется в присутствии CaH_2 (Brunner K., Monatsch. Chem., 1897, 18, 533), получен III, выход 38—50%, т. кип. 132°/1,5 *мм*, т. пл. 123,8—124,6° (из толуолбутанола). Из *о*-ацетиламиноацетофенона, как в случае XI, получают IV, выход 51%, т. пл. 159,5—160,5° (из воды).

Л. Яновская

898. **О получении гетероауксина.** Наметкин С. С., Мельников Н. Н., Бокарев К. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 459—463

Изучен процесс получения β-индолилуксусной к-ты (I) взаимодействием индола (II) с диазоуксусным эфиром (III) с последующим омылением этилового эфира β-индолилуксусной к-ты (IV) (Jackson, Manske, Can. J. Res. Sect. B., 1935, 13, 170). Установлено, что лучшими катализаторами р-ции I с II являются Cu и Cu_2Cl_2, а лучшим р-рителем — бензин. К кипящему р-ру 0,97 моля II в 250 *мл* C_6H_6 с 0,1—0,25 *г* Cu_2Cl_2 прибавляют по каплям р-р 0,97 моля III в 800 *мл* C_6C_6, кипятят 1—1,5 часа, по охлаждении фильтруют, р-ритель отгоняют и получают IV, выход 74,5%, т. кип. 213—225°/12 *мм*. Омылением IV с помощью 16—17%-ной NaOH получают I с выходом 82—90%.

Р. Журин

899. **О винилпиридине.** Профт (Über Vinylpyridine. Profft Elmar), Chem. Technik, 1955, 7, № 9, 511—518 (нем.)

Обзор. Библ. 25 назв.

С. Шишкин

900. **Реакции 1,3-дихлорбутена-2. II. Синтез 2, 3,4-триметилпиридина.** Лукеш, Гудлицкий, Яну (Reakce 1,3-dichlor-2-butenu II. Synthesa 2,3,4-trimethylpyridinu. Lukeš Rudolf, Hudlický Miloš, Janů Zdeněk), Chem. listy, 1956, 50, № 2, 258—263 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 1, 140—145 (англ.; рез. русс.)

При действии бензиламина (I) на 1,3-дихлорбутен-2 (II) образуется *бис*-(γ-хлоркротил)-бензиламин (III). Последний при действии конц. H_2SO_4 отщепляет HCl и превращается в N-бензил-3-ацетил-4-метил-1, 2,5,6-тетрагидропиридин (IV). Перегонка IV при обычном давлении приводит к разложению с образованием 2,3,4-триметилпиридина (V) и толуола, при перегонке хлоргидрата IV получен также V и, кроме того, бензилхлорид. Подобные расщепления с перегруппировкой описаны ранее (Prelog V. и др., Helv. chim acta, 1942, 25, 1654). К 1 молю I в 360 *мл* воды + 3 моля NaOH за 20 мин. при 42° прибавили 2 моля II, повысили т-ру в течение 3,5 часа до 98° и перемешивали 4,5 часа. При этой т-ре получили III, выход 67%, т. кип. 123,5—133,5°/1,2—1,7 *мм*; пикрат, т. пл. 132—133° (из сп.) Прибавили по каплям 0,5 моля III к 150 *мл* 96%-ной H_2SO_4 при 80°, нагревали и пропускали воздух (для удаления HCl) в течение 6 час., при этой же т-ре вылили на лед, подщелочили, извлекли C_6H_6, выделили в виде пикрата IV, выход 29,5%, т. пл. 146—146,2° (из сп.). Из пикрата выделен IV, т. кип. 131°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5519, d_4^{20} 1,0492, MR_D 69,82. Перегонка IV при 115—400° дала V, выход 34%, т. кип. 188,5—189,5°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,5151, $n^{22,7}D$ 1,5138, d_4^{20} 0,9543 (*n D* сильно снижается при продолжительном стоянии V на воздухе, ввиду сильной гигроскопичности V, чем объясняется разнобой в физ. константах в литературе). V получен с выходом 47,6% перегонкой IV с 3% HCl (газ); из хлоргидрата IV с выходом 65,2% — V, пикрат, т. пл. 163,5—164° (из воды или сп.), пикролонат, т. пл. 242—243° (из сп.), стифнат (кислый), т. пл. 171—173,5° (из сп.); т-ра плавления зависит от скорости нагревания). Сообщение I см. Chem. listy, 1951, 45, 452.

Jaromír Plešek

901. **Сравнительная реакционная способность метильных групп бензологов 4-метилпиридина.** Михайлов Б. М., Тер-Саркисян Г. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 5, 846—853

Изучена реакционная способность CH_3-группы γ-пиколина (I), лепидина (II), 5,6-бензлепидина (III), 7,8-бензлепидина (IV), 9-метилакридина (V), 9-метил-1,2-бензакридина (VI), 9-метил-3,4-бензакридина (VII), 9-метил-1,2,7,8-дибензакридина (VIII), 9-метил-3,4,5,6-дибензакридина (IX) в р-ции конденсации с *м*-$O_2NC_6H_4$-CHO (X). Установлено, что способность исследованных соединений к данной р-ции выражается рядами I>II>>III≥IV и V>VII≥VI>VIII>IX и показано, таким образом, что подвижность водорода в CH_3-группе бензологов I зависит как от числа, так и от положения связанных с молекулой пиридина бензольных циклов. Смесь 0,19 моля β, β-динафтиламина, 0,19 моля $(CH_3CO)_2O$ (XI) и 26 *г* безводн. $ZnCl_2$ нагревают 5 час. при 185—190°, отгоняют CH_3COOH, нагревают 30 мин. при 250—260°, многократно обрабатывают 10%-ной H_2SO_4 и нейтрализуют 25%-ным NH_4OH; получают VIII, выход 46,8% (неочищ.), т. пл. 180—183° (последовательно из бзл., этилацетата, сп.). При хроматографировании неочищ. VIII выделен его изомер с т. пл. 215—216°. Смесь 2,7 *ммоля* I, 2,7 *ммоля* II и 5 *мл* XI нагревают в запаянной трубке 1,5 часа при 150—153°, растворяют в 20 *мл*, C_6H_6, обрабатывают 30 *мл* 6 н. HCl; из солянокислого р-ра при нейтр-ции выделяют 4-(*м*-нитростирил)-пиридин (выход 48,2%), из бензольного р-ра — невошедший в р-цию II (в виде семикарбазона; 47,85%, считая на взятый в р-цию II). В аналогичных условиях произведена конденсация названных выше бензологов I с X, а также I и II с *о*-$O_2NC_6H_4CHO$. Смесь 2,2 ммоля хлоргидрата III, 2,2 моля X и 1,5 *мл* XI кипятят 3 часа, добавляют по охлаждении 10 *мл*

воды, подщелачивают 25%-ным NH_4OH, осадок промывают 2 раза (по 3 *мл*) спиртом; получают *м*-нитробензилиден-5,6-бензлепидин, выход 30%, т. пл. 168—169° (из сп.). Аналогичным образом синтезированы *п*-диметиламинобензилиден-5,6-бензлепидин, выход 26,9%, т. пл. 170,5—171,5° (из сп.), *м*-нитробензилиден-7,8-бензлепидин, выход 21,8%, т. пл. 155—157° (последовательно из CH_3OH и сп.), и 9-(*п*-диметиламиностирил)-2-метилакридин, выход 94% (неочищ.), т. пл. 225—226° (последовательно из CH_3OH и смеси бзл. с петр. эф.). Конденсация **V** с **X** при облучении УФ-светом приводит к α-(*м*-нитрофенил)-β-(9-акридил)-этанолу (**XII**): смесь 7 ммолей **V**, 7 ммолей **X** и 14 *мл* C_6H_6 облучают 100 час. УФ-светом в атмосфере N_2; выход **XII** 54%, т. пл. 146,5—147,5° (последовательно из бзл. и диоксана). В аналогичных условиях произведена конденсация **X** с **II**, **III** и **VI**. А. Травин

902. Синтез гипотенсивных соединений. III. Некоторые 4,4′-дипиперидины. Ф и л л и п с, М е н т х а (Synthetic hypotensive agents. III. Some 4,4′-bipiperidines. P h i l l i p s Arthur P., M e n t h a J o h n), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6393—6395 (англ.)

В продолжение работы по поискам синтетич. ганглиоблокирующих средств (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 6819) осуществлен синтез ряда производных дипиперидила общей ф-лы (**I**). Получение **I** проведено двумя способами. По первому — 4,4′-дипиридил (**II**) подвергают каталитич. гидрированию до 4,4′-дипиперидила (**III**), посредством CH_2O и HCOOH метилируют его в N, N′-диметил-4,4′-дипиперидил (**IV**), действием галоидных алкилов на который получают **I**. По второму — **II** превращают в четвертичную соль, гидрируют ее до **IV** и его гомологов соответственно действием CH_3J, на которые получают **I**. Для сравнения синтезирован ряд четвертичных солей N-метилпиперидина (**V**). Физиологич. испытания показали, что **I** не обладают ганглиоблокирующим действием. Р-р **II** и 4 молей CH_3J в CH_3OH кипятят 20 час., охлаждают и получают дийодметилат **II** (**VI**), выход>90%, т. пл.>330° (из водн. ацетона). Из метанольного маточного р-ра выделяют диперйодид дийодметилат **II**, выход 2%, т. пл. 221—222° (из CH_3OH). Аналогично получают дийодэтилат, выход 80—90%, т. пл. 273—274° (из водн. ацетона и CH_3OH), и диперйодид дийодэтилат **II**, выход 2%, т. пл. 208—209° (из CH_3OH). В результате гидрирования **II** в водн. CH_3OH над Pt (из PtO_2) в присутствии HCl (~20°, 4 *ат*) получают дихлоргидрат **III**, выход >90%, т. пл.>310°; основание, т. пл. 167—168°. 0,01 моля **VI** в 150 *мл* воды гидрируют над 0,2 *г* PtO_2 при 3—4 *ат* и получают **I** (R = CH_3, R′X = HJ), выход 100%, т. пл. 304—305° (из CH_3OH и CH_3OH-этилацетата). Смесь 0,05 моля **III**, 10 *мл* 98%-ной HCOOH и 10 *мл* 37%-ного CH_2O нагревают при ~100° 3—4 часа, вносят еще по 5 *мл* HCOOH и CH_2O, нагревают 1 час, добавляют 100 *мл* CH_3OH, 15—20 *мл* конц. HCl, упаривают досуха и получают **I** (R = CH_3, R′X = HCl), т. пл. 320—322° (из CH_3OH и сп.). Взаимодействием основания с RX в CH_3OH получены **I**, выход>90% (приводятся R, R′X, т. пл. в °C): CH_3, CH_3J, 320 (из водн. ацетона) (**Ia**); CH_3, C_2H_5J, 293—295 (из сп.) (**Iб**); CH_3, *н*-C_3H_7J, 218—219 (из CH_3OH). **Ia** и **Iб** получают также вторым способом. Кроме того, из дийодэтилата **II** получен **I** (R = C_2H_5, R′X = HJ), выход>90%, т. пл. 312—314° (из CH_3OH). Получены также **V** (основание), т. пл. 211—212° (из сп.-эф); йодметилат, т. пл. 340° (из CH_3OH-эф.); йодэтилат, т. пл. 304—305° (из CH_3OH-эф.), и *н*-йодпропилат, т. пл. 179—180° (из сп.-эф.). Ю. Волькенштейн

903. Химиотерапия экспериментального туберкулеза. IV. Аминокислотные производные гидразида изоникотиновой кислоты и гидразида 2-метилизоникотиновой кислоты. В и н т е р ш т е й н, Х е г е л ю ш, Ф у с т, Б ё н и, Ш т у д е р (Chemotherapie der experimentellen Tuberkulose IV. Aminosäure-Derivate des Isonicotinsäurehydrazids und des 2-Methyl-isonicotinsäurehydrazids. W i n t e r s t e i n A., H e g e d ü s B., F u s t B., B ö h n i E., S t u d e r A.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 229—248 (нем.; рез. англ.)

Производные изоникотиновой к-ты (**I**, R″ = ацил) синтезированы тремя методами: 1) р-цией гидразидов ацилированных аминокислот с хлоргидратом хлорангидрида изоникотиновой к-ты (**II**) или 2-метилизоникотиновой к-ты; 2) взаимодействием хлорангидридов ациламинокислот с гидразидом изоникотиновой к-ты (**III**) или 2-метилизоникотиновой к-ты (**IV**); 3) р-цией S-эфиров ацилированных тиоаминокислот с **III**. При попытке синтеза **I** (R″ = ацил) из **III** и азида ацетил-*dl*-метионина (**V**, к-та) или азида ацетил-*dl*-триптофана (**VI**) получены (вероятно, вследствие перегруппировки **VI** и азида **V** в изоцианаты) соответственно 1-изоникотинил-4-(1-ацетамино-3-метилмеркаптопропил)-семикарбазид (**VII**) и 1-изоникотинил-4-(1-ацетамино-2- (3-индолил) -этил) -семикарбазид (**VIII**). При гидрогенолизе **I** (R = H, R″ = $COOCH_2C_6H_5$) над Pb/C получены **I** (R = R″ = H). Не удается провести гидрогенолиз 1-изоникотинил-2-(N-карбобензокси-*dl*-метионил)-гидразина и 1-изоникотинил-2-(N-карбобензокси-S-бензил-*l*-цистеил)-гидразина; при попытке отщепления в них карбобензоксигруппы действием Na в жидком NH_3 образуются неидентифицируемые продукты, причем, вероятно, происходит отщепление CH_3S-группы. Кипячением (2 дня) смеси 270 *г* гиппуровой к-ты, 600 *мл* C_6H_6, 500 *мл* спирта и 2 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают этиловый эфир, выход 88%, т. пл. 66—67°. Аналогично получают этиловый эфир ацетил-*dl*-фенилаланина, т. пл. 64—68°. Р-р 750 *г* гликокола в 7,5 *л* спирта, насыщ. HCl (газом), кипятят 6—7 час., упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 3 *л* $(CH_3CO)_2O$ при 70—80°, добавляют 900 *г* безводн. CH_3COONa (60—70°), оставляют на 12 час. при ~20° и отфильтровывают этиловый эфир ацетуровой к-ты, выход 65—70%, т. кип. 140—145/12 *мм*. Подобным образом получены этиловые эфиры ациламинокислот общей ф-лы $C_2H_5OOCRNHCOR'$ (**IX**) (последовательно указаны R, R′, конфигурация, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, [α] *D*): $CHCH_3$, CH_3, *dl* (**IXa**), 120—125°/10, —, —, $CHCH_3$, CH_3, *l*, 80/0,1, —, —80° (*c* 3; вода) (—54° (без р-рителя)); $CHCH_3$, CH_3, *d*, 80/0,1, —, +82° (*c* 3; вода) (+53 (без р-рителя)); $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, *dl*, 110—115/0,1, 58, —; $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, *l*, 95—100/0,04, —, —43,9° (*c* 1; сп.); $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, *d*, 100/0,05, —, +42,5° (*c* 1; сп.); $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, *dl*, 132/0,2, 59, —; $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, *l*, 126/0,5, —, —35° (*c* 1; вода); $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, *d*, 122/0,2, —, 39,1° (*c* 1; вода); $CHCH_2CH_2SCH_2CH_3$, CH_3 *dl*, 128/0,03, —, —,; $CHCH_2CH_2OCH_3$, CH_3, *dl*, 126—128/0,4, —, —; CH_2CH_2, CH_3 (**IXб**), 115/0,02. Смесь 53 *г* **IXa** 150 *мл* абс. спирта и 30 *мл* 65%-ного гидразингидрата (**X**) кипятят 4 часа, выпаривают в вакууме, добавляют 100 *мл* абс. спирта, упаривают досуха в вакууме; получают гидразид ацетил-*dl*-α-аланина (**XI**), выход 79%, т. пл. 135—136° (из диоксана (**XII**)). Анаголично из 113 *г* **IXб**, 100 *мл* абс. спирта и 65 *мл* 65%-ного **X** (оставляют на 12 час.) получают гидразид ацетил-β-аланина, выход 85%, т. пл. 110—112° (из **XII**). Из соответствующих этиловых эфиров получены гидразиды общей ф-лы $H_2NNHC(O)R-NHCOR'$ (**XIII**) (последовательно указаны R, R′, конфигурация, т. пл. в °C, [α] *D* (*c* 1, вода)): CH_2, CH_3, —, 103—106 (из **XII**), —; CH_2, C_6H_5, —,

162—164 (из сп.), —; $CHCH_3$, CH_3, l, 137—139 (из XII), —61°; $CHCH_3$, CH_3, d, 145—146 (из XII), +63,2°; $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, dl, масло, —; $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, l, 135—137 (из $CH_3C_6H_5$), —37,5°; $CHCH_2CH(CH_3)_2$, CH_3, d, 138—140 (из $CH_3C_6H_5$), +35,7°; $CHCH_2C_6H_5$, CH_3, dl, 167—169 (из сп.), —; $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, dl (**XIIIа**), 100—102 (из $CH_3C_6H_5$), —; $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, l, 123—126 (из $CH_3C_6H_5$), —19°; $CHCH_2CH_2SCH_3$, CH_3, d, 113—116 (из XII), +23,6°; $CHCH_2CH_2SCH_2CH_3$, CH_3, dl, 85—90 (из $CH_3C_6H_5$), —; $CHCH_2CH_2OCH_3$, CH_3, dl, 115—118 (из $CH_3C_6H_5$), —. К суспензии 14,5 г **XI** в 150 мл абс. пиридина (**XIV**) прибавляют (50°) 17,8 г **II**, нагревают 2 часа при 60—70°, добавляют 300 мл воды и K_2CO_3 до pH 8, выпаривают в вакууме с периодич. добавлением воды, к остатку добавляют 500 мл воды, подкисляют конц. HCl до pH 3—3,5, оставляют на 12 час. при 0°, фильтрат подщелачивают NaOH до pH 5—5,2, выпаривают досуха в вакууме, остаток экстрагируют кипящим абс. спиртом, получают 9—10 г **I** (R = H, R′ = $CHCH_3$, R″ = $COCH_3$, dl) (**Iа**), т. пл. 191—193° (из ацетона). Аналогично синтезируют другие легко растворимые в воде **I** (последовательно указаны R, R′, R″, конфигурация, т. пл. в °C, [α] D (c 1; вода)): H, CH_2, $COCH_3$ (**Iб**), —, 226—227 (из сп.). —; H, $CHCH_3$, l, 205—208 (из сп.-эф.), —82,9°; H, $CHCH_3$, $COCH_3$, d (**Iв**), 204—205° (из сп.-эф.), +83,8°; H, $CHCH_2CH_2OCH_3$, $COCH_3$, dl, 178—181 (из сп.), —; H, CH_2CH_2, $COCH_3$ (**Iг**), —, 210—211 (из **XII**), —; CH_3, CH_2, $COCH_3$, —, 193—194 (из сп.), —. 18,3 г **XIII** (R = $CHCH_2CH(CH_3)_2$, R′ = CH_3, dl) в 150 мл **XIV**, аналогично обрабатывают 17,8 г **II**, после удаления **XIV** добавляют 1 л воды, подкисляют конц. HCl до pH 5—5,2, оставляют на 24 часа; получают **I** (R = H, R′ = $CHCH_2CH(CH_3)_2$, R″ = $COCH_3$, dl) (**Iд**), т. пл. 208—210° (из воды). Подобным образом синтезируют другие труднорастворимые в воде **I** (последовательно указаны R, R′, R″, конфигурация, т. пл. в °C (из воды), [α] D (c 1; 1 н. HCl)): H, CH_2, COC_6H_5 (**Iе**), —, 240—242, —; H, $CHCH_2CH(CH_3)_2$, $COCH_3$, l (**Iж**), 222—225°; —58,6°; H, $CHCH_2CH(CH_3)_2$ $COCH_3$, d (**Iз**), 222—227, +60,8°; H, $CHCH_2C_6H_5$, $COCH_3$, dl (**Iи**), 210—213; —; H, $CHCH_2CH_2SCH_3$, $COCH_3$, dl (**Iк**), 203—204, —; H, $CHCH_2CH_2SCH_3$, $COCH_3$, l, 184—186, —33°; H, $CHCH_2CH_2SCH_3$, $COCH_3$, dl, 186—189, +39°; H, $CHCH_2CH_2SCH_2CH_3$, $COCH_3$, dl (**Iл**), 189—192, —; CH_3, CH_2, COC_6H_5, —, 224—226, —. К суспензии 98 г **V** в 850 мл CH_3COCl прибавляют постепенно 108 г PCl_5, оставляют на 12 час. в холодильнике; получают хлорангидрид **V** (**XV**); общий выход (+ из маточного р-ра) 80%, т. пл. 93—95°. К суспензии 62 г **IV** в 250 мл абс. **XIV** постепенно прибавляют 86 г **XV**, оставляют на 12 час., разбавляют 700 мл воды, подщелачивают (K_2CO_3) до pH 8, удаляют **XIV**, как описано выше, добавляют 500 мл воды, подкисляют конц. HCl до pH 5—5,2, оставляют на несколько дней в холодильнике; получают 28 г **I** (R = CH_3, R′ = $CHCH_2CH_2SCH_3$, R″ = $COCH_3$, dl), т. пл. 163—166° (из воды). Этим методом получают также **Iк**. К р-ру 11,7 г ацетуровой к-ты и 14 мл $(C_2H_5)_3N$ в 120 мл $HCON(CH_3)_2$ при перемешивании и 0—5° постепенно прибавляют 10,5 мл C_2H_5OCOCl, через 20 мин. каплями вносят 11 мл C_6H_5SH, перемешивают 12 час. при ~20°, фильтруют, упаривают при 70—80° в вакууме, остаток обрабатывают водой; получают S-ацетурилтиофенол (**XVI**) выход 34%, т. пл. 95—97°, т. пл. 95—97° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают S-(ацетил-dl-фенилаланил)-тиофенол, выход 67%, т. пл. 133—135° (из $C_6H_5CH_3$), и S-(ацетил-dl-метионил)-тиофенол, выход 63%, т. пл. 90—91° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 7 г **XVI**, 4,6 г **III** и 50 мл $CH_3COOC_2H_5$ кипятят 1 час; получают **Iб**, выход 73%. Аналогично получены **Iи**, выход 80%, и **Iк**, выход 59%. Вместо производных тиофенола можно применять производные тиогликолевой к-ты: из **XV** (из 95 г **V**), 35 мл $HSCH_2COOH$, 70 мл $(C_2H_5)_3N$ и 50 мл $HCON(CH_3)_2$ (12 час., 20°) получают S-(ацетил-dl-метионил)-тиогликолевую к-ту, выход 31%, т. пл. 125—128° (из $CH_3COOC_2H_5$), из которой при р-ции с **III** получают **Iк**. К смеси 20,5 г **XIIIа**, 300 мл ледяной воды, 15 мл конц. HCl и 250 мл $CH_3COOC_2H_5$ прибавляют в 3—4 приема р-р 7 г $NaNO_2$ в 30 мл воды, к органич. слою постепенно прибавляют 13,6 г **III**, через 12 час. при ~20° выделяют 9—10 г **VII**, т. пл. 196—197° (из воды). Смесь 40 г этилового эфира ацетил-dl-триптофана и 15 мл 70%-ного **X** нагревают 30 мин. при 100°, добавляют 100 мл спирта, кипятят 30 мин., получают 29 г гидразида ацетил-dl-триптофана (**XVII**), т. пл. 218—220°; 26 г **XVII** превращают, как описано выше, в **VI**, при р-ции **VI** с **III** получают 7 г **VIII**, т. пл. 204—206°. К р-ру 25 г N-(1 или 3)-бензил-l-гистидина и 5 г NaOH в 120 мл воды прибавляют одновременно 21 г ~80%-ного $C_6H_5CH_2OCOCl$ и р-р 5 г NaOH в 100 мл воды, перемешивают 3 часа, осадок промывают водой, перемешивают 24 часа при ~20° с 800 мл 10%-ной CH_3COOH; получают N-(α)-карбобензокси-N-(1 или 3)-бензил-l-гистидин, выход 42%, т. пл. 212—213° (из $HCON(CH_3)_2$), $[\alpha]^{28} D$ —16,3° (c 2; 1 н. HCl). К р-ру 103 г $H_2NCH_2CH_2CH_2COOH$ и 45 г NaOH в 500 мл воды одновременно прибавляют 200 г $C_6H_5CH_2OCOCl$ и р-р 45 г NaOH в 500 мл воды, перемешивают 3 часа, экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют конц. HCl, получают N-карбобензокси-γ-аминомасляную к-ту, выход 53%, т. пл. 66—67° (из CCl_4). Аналогично получают и другие N-карбобензоксиаминокислоты общей ф-лы $HOOC-R-NHCOOCH_2C_6H_5$ (**XVIII**) (последовательно указаны R, конфигурация, т. пл. в °C, [α] D): CH_2, —, 120 (из CCl_4), —; $CHCH_3$, dl (**XVIIIа**), 112—114 (из CCl_4), —; $CHCH_3$, l, 84—86 (из $CH_3COOC_2H_5$), —14,8° (c 1; лед. CH_3COOH); $CHCH_3$, d, 84—86 (из $CH_3COOC_2H_5$), +15,4° (c 1; лед. CH_3COOH); $CHCH_2CH(CH_3)_2$, dl, масло, —; $CHCH_2C_6H_5$, dl, 103 (из CCl_4), —; $CH(CH_2)_4NHCOOCH_2C_6H_5$, l, масло, —; $CHCH_2SCH_3$, dl, 110—112 (из CCl_4), —; $CHCH_2SCH_2C_6H_5$, l, 92—94 (из CCl_4), —40,5° (c 2; сп.); CH_2CH_2, —, 111—113 (из CCl_4), —. К р-ру 33,4 г **XVIIIа** и 16,8 мл $(C_2H_5)_3N$ в 300 мл $CHCl_3$ прибавляют за 10—15 мин. 14,4 мл C_2H_5OCOCl, затем за 10 мин. 20,4 г **III**, перемешивают 2 часа при ~20°, встряхивают с 2 н. HCl (2×150 мл), кислый р-р экстрагируют эфиром, подщелачивают NaOH до pH 5—5,2; получают 1-изоникотинил-2-(N-карбобензокси-dl-α-аланин)-гидразин, т. пл. 192—194° (из воды). Аналогично получают другие **I** (R = H, R″ = $COOCH_2C_6H_5$) (последовательно показаны R′, конфигурация, т. пл. в °C, [α] D): CH_2, —, (**Iм**), 159—160 (из воды), —; $CHCH_3$, l, 197—198 (из сп.), —43,3° (c 1; 1 н. HCl); $CHCH_3$, d, 200—201 (из сп.), +44° (c 1; 1н. HCl); $CHCH_2CH(CH_3)_2$, dl, 161—163 (из ацетона); $CHCH_2C_6H_5$, dl, 183—185 (из ацетона), —; $CH(CH_2)_4NHCOOCH_2C_6H_5$, l, 166—168 (из сп.), —10,8° (c 1; $HCON(CH_3)_2$); $CHCH_2CH_2SCH_3$, dl, 124—127 (из CH_3OH), —; $CHCH_2SCH_2C_6H_5$, l, (**Iн**), 168—170 (из сп.), —16,8° (c 1; $HCON(CH_3)_2$); CH_2CH_2, —, 162—163 (из воды), —; $CH_2CH_2CH_2$, —, 150—151 (из сп.), —. Суспензию 20 г **I** (R = H, R″ = $COOCH_2C_6H_5$, R′ = $CH(CH_2)_4$-$NHCOOCH_2C_6H_5$) в 1 л 3 н. HCl гидрируют 14 час. в присутствии 400 мг Pd-черни, р-р упаривают в вакууме, добавляют 200 мл абс. спирта, получают **I** (R = R″ = H, R′ = $CH(CH_2)_4NH_2$), выход 61%, т. пл. 260—265° (из сп.), [α] D +37,4° (c 1; вода). Аналогично получают другие **I** (R = R″ = H) (последовательно указаны R′, конфигурация, т. пл. в °C (из сп.), [α] D (c 1; вода)): $CHCH_3$, l, 230—234, +24,8°; $CHCH_3$, d (**Iо**), 244—246, —25°; $CHCH_2CH(CH_3)_2$ dl, 210—215, —; $CHCH_2C_6H_5$, dl, 235—235, —; CH_2CH_2, —, 240—241, —; $CH_2CH_2CH_2$, —, 214—217, —. Р-р 25 г **Iм** в 500 мл **XII**, 250 мл спирта и 250 мл воды гидрируют 12—14 час. в

присутствии 400 *мг* Pb-черни, р-р упаривают до ∼100 *мл*, оставляют на 12 час. в холодильнике, получают 9,2 *г* I (R = R″ = H, R′ = CH_2 (Iп), т. пл. 212—214° (из воды); аналогично из I (R = H, R′ = $CHCH_3$, R″ = $COOCH_2C_6H_5$, *dl*) получают I (R = R″ = H, R′ = $CHCH_3$, *dl* (Iр), т. пл. 199—200° (из воды). Активность против эксперим. туберкулеза у Iб, Iж, Iп и Iр примерно такая же, как у «изониазида», у большинства других в 2—3 раза меньше. Iз и Iб значительно менее активны, чем их *l* и *dl*-формы. В то же время почти нет различия в активности *d*, *l* и *dl*-форм у Iа и Iк. Активность Iв в 5—10 раз больше, чем активность Iо. В остальных случаях различия между I (R″=ацил) и I (R″ = H) незначительны. Iе, Iд, Iк, Iл и Iг имеют очень низкую токсичность. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 58073. Г. Швехгеймер

904. Синтез веществ, обладающих спазмолитическим действием. Часть III. Химия «спазмонала» — нового синтетического спазмолитического средства. Вундерлих (Über die Synthese spasmolytisch wirksamer Substanzen. Teil III. Über die Chemie von Spasmonal, einem neuen synthetischen Spasmolyticum. Wunderlich H.), Pharmazie, 1956, **11**, № 3, 201—205 (нем.)

Описан синтез β-пиперидиноэтилового эфира α-фенил-α-пиперидиноуксусной к-ты (I) по схеме: $C_6H_5CH_2COOH$(II) → $C_6H_5CHBrCOOH$ → $C_6H_5CHBrCOCl$ → $C_6H_5CHBrCOOC_2H_5$ → $C_6H_5CH(NC_5H_{10})COOC_2H_5$ (**III**, к-та—**IV**) → **I**, без выделения промежуточных продуктов. К 87 *г* **II**, содержащей следы PCl_3, прибавляют при 85—90° каплями 113 *г* Br_2, вносят после бромирования при той же т-ре 91 *г* $SOCl_2$, размешивают до окончания р-ции и прибавляют каплями 60 *г* спирта; после этерификации отгоняют в вакууме избыток спирта, добавляют 80 *г* толуола (**V**), 109 *г* пиперидина (**VI**) и 60 *г* K_2CO_3, выдерживают при 90°, отделяют KBr, отгоняют **V** и **VI**, прибавляют к неочищ. **III**∼300 *г* β-пиперидиноэтанола (**VII**), содержащего в р-ре 5 *г* металлич. Na, размешивают 40 час. при 90°, отгоняют избыток **VII** в вакууме при 140°, остаток обрабатывают смесью **V** и воды; из высушенного толуольного р-ра перегонкой получают **I**, выход 48—50% (на **II**), т. кип. 178°/1 *мм*, 183—184°/1,5 *мм* 197°/2,5 *мм*, 217—218°/5 *мм*, 227—228°/10 *мм*, $n^{15}D$ 1,5289, $n^{20}D$ 1,5269, $n^{25}D$ 1,5249; дихлоргидрат («спазмонал») (**VIII**), т. пл. 212—214° (из *изо*-C_3H_7OH); дибромгидрат, т. пл. 226—228° (из сп.); дийодгидрат, т. пл. 194—196° (из сп.); оксалат, т. пл. 175—176° (из сп.); *d*-камфорсульфонат, т. пл. 208—209° (из сп.); монобромметилат, т. пл. 183—184° (из сп.); монойодметилат, т. пл. 164—165° (из сп.); монобромэтилат, т. пл. 112—114° (из сп.), монойодэтилат, т. пл. 121—123° (из сп.); монобромаллилат, т. пл. 132—134° (из сп.); монобромкротилат, т. пл. 136—138° (из сп.). Взаимодействием **IV** с $(ClCH_2CH_2)_2NCH_3$ синтезирован «*бис*-спазмонал» ($[C_6H_5CH(NC_5H_{10})COOCH_2CH_2]_2NCH_3$), т. кип. 255—259°/0,01 *мм*, оксалат, т. пл. 170—172°, обладающий сильным спазмолитич. действием. Изучена кинетика гидролиза водн. и метанольных р-ров **I** в присутствии KOH при 20 и 60°, приведены соответствующие кривые при 20 и 60°. При гидролизе **I** получена **IV**, выход 90—95%, т. пл. 212—214° (из *изо*-C_3H_7OH). Приведена кривая растворимости **VIII** в *изо*-C_3H_7OH. Часть II см. РЖХим, 1955, 55116. А. Гуревич

905. Выделение чистого хинолина из реакционной смеси при реакции Скраупа путем дробной перегонки в вакууме. Уэндленд, Райан (Separation of pure quinoline from Skraup's synthesis mixture by fractional distillation in vacuum. Wendland Ray T., Ryan Robert), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 1, 18—19 (англ.)

Показано, что благодаря значительному различию между т-рами кипения анилина (I) и хинолина (II) при уменьшенном давлении (122°/110 *мм* и 165°/110 *мм* соответственно) смесь I и II, получаемую при р-ции Скраупа, возможно разделить посредством вакуум-перегонки с хорошей колонкой. Смесь 50 *г* H_3BO_3, 240 *мл* глицерина, 28 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 76 *г* I и 59 *г* $C_6H_5NO_2$ кипятят 10 час.; смесь I и II, полученную при отгонке с паром (вместе с бензольным экстрактом водн. слоя) высушивают над $MgSO_4$ и трижды перегоняют в вакууме для удаления большей части C_6H_6. Получают 342 *г* смеси, которую подвергают фракционированию при 110 *мм* на колонке высотой 76 *см*, соответствующей 15 теоретич. тарелкам, контролируя каждую фракцию на содержание I. 3-я и 4-я фракции, перегоняющиеся соответственно при 170—171°/110 *мм* и 171°/110 *мм* и представляющие собой чистый II, составляют вместе 235,5 *г*, т. е. 74,5% от теории (считая на I). Вместе с 2-й фракцией (147—170°/110 *мм*, 50 *г*), содержащей очень малое кол-во I, выход II достигает 90%. Выделение II в таком же опыте, основанное на предварительном отделении I в виде *п*-толуолсульфонанилида, дает выход 73%. А. Травин

906. Синтез иона 4-метилдегидрохинолизиния и родственных соединений. Бокелхейд, Росс (A synthesis of the 4-methyldehydroquinolizinium ion and related compounds. Boekelheide V., Ross J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5691—5693 (англ.)

Разработанный ранее (РЖХим, 1955, 16366) способ получения иона дегидрохинолизиния (I) улучшен в последней стадии дегидрирования иона 3H,4H-хинолизиния (II) и применен для синтеза 4-метил-I (**III**). 4-этокси-1-[α-(6-метилпиридил)]-бутанол-2 (**IV**) получен известным методом (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1952, сб. 3, 278) из 6-метил-α-пиколиллития и β-этоксипропионового альдегида; выход 47%, т. кип. 135—137°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5009. Смесь 19 *г* **IV** и 100 *мг* 47%-ной HJ кипятят 4 часа, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, нейтрализуют 10%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$, получают йодистый 2-окси-6-метил-1,2-дигидро-**II** (**V**), выход 61%, т. пл. 174—175° (из сп.-этилацетата). Применяя 48%-ную HBr, аналогично получают с выходом 53% соответствующий бромид (**Va**), т. пл. 174—175°; пикрат, т. пл. 172—173° (из сп.). Р-р 3 *г* **V** в 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 1 каплей конц. H_2SO_4 кипятят 5 мин. и добавлением 30 *мл* этилацетата выделяют йодистый 6-метил-**II** (**VI**), выход 98%, т. пл. 204—205° (из абс. сп. + 1 капля HJ). Аналогично и с тем же выходом получают соотвествующий бромид (**VIa**), т. пл. 198—199° (из сп.-этилацетата); пикрат (**VIб**), т. пл. 134,5—135° (из сп.). Смесь 250 *мг* **VIб**, 7 *мл* $C_6H_5NO_2$ и Pt (из 50 *мг* PtO_2) кипятят 1 час в атмосфере N_2, отфильтровывают катализатор, добавляют 100 *мл* C_6H_6, отделяют смолу и из фильтрата добавлением 120 *мл* эфира выделяют пикрат **III** (**IIIa**), выход 42%, т. пл. 135—135,5° (из воды). **IIIa** превращают в бромид **III** (**IIIб**) на колонке с Амберлитом IRA-400. 170 *мг* **IIIб** в 25 *мл* абс. спирта гидрируют над 50 *мг* PtO_2 (5 молей H_2, 7 час., ∼20°, 1 *ат*); получают пикрат 4-метилхинолизидина, т. пл. 191—193° (из сп.). Бромистый 2-окси-1,2-дигидро-**II** (**VII**) получают аналогично **Va** из 4-этокси-1-(α-пиридил)-бутанола-2, выход 42%, т. пл. 169—170° (из сп.-этилацетата). Бромистый **II** получают аналогично **VIa** из **VII** с колич. выходом, т. пл. 207—208° (из сп.-этилацетата); пикрат **II** (**IIa**), т. пл. 133—133,5° (из сп.). К 104 *мг* йодистого **II** в 2 *мл* CH_3COOH прибавляют по каплям 3,3 *мл* 2%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH; получают йодистый 1,2-дибром-1,2-дигидро-**II** (**VIII**), выход 86%, т. пл. 141,5—142,5° (из сп.). Смесь 600 *мг* **VIII** и 5 *мл* γ-коллидина нагревают 30 мин. при ∼100° и из осадка дробной кристаллизацией получают йодистый **I**, выход 21%, т. пл. 206—212° (из сп.-этилацетата).

Смесь 800 *мг* **IIa**, 60 *мл* *н*-C_4H_9OH и 160 *мг* 10%-ного Pd/C кипятят 3 часа, фильтруют и получают пикрат **I** (**Ia**), выход 34%, т. пл. 180—181° (из сп.). Другие способы дегидрирования **II** (действие хлоранила, SeO_2, O_2, в присутствии Pt или действие $(C_2H_5)_3N$ на бромированные при помощи N-бромсукцинимида соли **II**) дают более низкие выходы **I**. Приведены УФ-спектры **Ia** и **IIIa**. А. Белоцветов

907. Конденсация окиси этилена с анилином над окисью свинца. Моргун Г. Е., Малиновский М. С., Наук. зап. Львівск. ун-ту, 1955, **34**, вып. 4, 110—114.

При конденсации окиси этилена (**I**) с $C_6H_5NH_2$ (**II**) на PbO при т-ре 420—440° образуются хинолиновые основания, среди которых главным продуктом является хинальдин, т. кип. 247° (пикрат, т. пл. 191—192°, продукт конденсации с Cl_3CCHO, т. пл. 63°, с C_6H_5CHO, т. пл. 99°), с примесью небольшого кол-ва β-метилхинолина (пикрат, т. пл. 186—187°), образование которого авторы объясняют изомеризацией кротонового альдегида (получаемого из **I**, через CH_3CHO) в метакриловый альдегид и конденсацией последнего со **II**. При конденсации **I** со **II** над FeO шестичленные гетероциклы не образуются. FeO благоприятствует образованию кольца пиррола: выделен α-фенилпиррол (**III**) (т. кип. 271—272°, т. пл. 129° (из сп.), образование которого, по-видимому, протекает по схеме: $\mathbf{I} + \mathbf{II} \xrightarrow{FeO} C_6H_5N(C_2H_4OH)_2 \rightarrow C_6H_5N(C_2H_4)_2O \rightarrow C_6H_5N(CH{=}CH_2)C_2H_5 \rightarrow$ N-фенилпиррол→**III**. В. Зарецкий

908. Синтез цианиновых красителей конденсацией *п*-диалкиламинобензальдегида с некоторыми гетероциклическими соединениями. Часть VI. Доджа, Синха (Synthesis of cyanine dyes by the condensation of *p*-dialkylaminobenzaldehyde with appropriate heterocyclic compounds. Part VI. Doja M. Q., Sinha Arun Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 183—188 (англ.)

Конденсацией *п*-диметиламино-(**I**), *п*-диэтиламинобензальдегида (**II**) с йодэтилатами (ИЭ) 6-хлоро-**III**), 6-бромо-(**IV**), 6-йодохинальдина (**V**) и с ИЭ 6-формамидо-(**VI**), 6-ацетамидохинальдина (**VII**) получены новые ИЭ 6-замещ. 2-*п*-диметил-(соответственно этил)-аминостерилхинолинов (**VIII**). Изучены их оптич., хим., красящие и фотографич. свойства. В спирт. р-ре они красят хлопок, шерсть, шелк; окраска не прочна к свету и мытью. ИЭ 2-*п*-диэтиламиностирил-6-формамидохинолина (**IX**) и 2-*п*-диэтиламиностирил-6-ацетамидохинолина (**X**) — отличные сенсибилизаторы. Получены следующие **VIII** (перечисляются исходные в-ва и их кол-ва, продолжительность кипячения, выход в %, т. пл. в °С(из CH_3OH)): ИЭ 2-*п*-диметиламиностирил 6-хлорохинолина, 0,33 *г* **III**, 0,15 *г* **I**, 15 *мл* абс. спирта (**XI**), 3 капли пиперидина (**XII**), 30 мин., 53,7, 266—267; ИЭ 2-*п*-диметиламиностирил-6-бромохинолина, 0,76 *г* **IV**, 0,3 *г* **I**, 20 *мл* **XI**, 2 капли **XII**, 45 мин., 49,1, 264; ИЭ 2-*п*-диметиламиностирил-6-йодохинолина, 0,4 *г* **V**, 0,15 *г* **I**, 20 *мл* **XI**, 4 капли **XII**, 45 мин., 28,2, 271—272; **IX**, 0,34 *г* **VI** (получение: кипятят 3 часа 2,1 *г* 6-аминохинальдина и 12 *г* HCOOH, выливают в воду, подщелачивают Na_2CO_3, через 24—48 час. отделяют 6-формамидохинальдин (**XIII**), выход 1 *г*, т. пл. 133—134° (из ксилола). 1 *г* **XIII**, 0,5 *мл* C_2H_5J, 5 *мл* нитробензола нагревают при∼100° 4 часа, получают **VI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 240—243° (при 237° чернеет, из водн. сп.). 0,18 *г* **II**, 15 *мл* **XI**, 3 капли **XII**, 6 час. (концентрируют р-р до 6 *мл*), 23,7, 225—226°; **X**, 0,45 *г* **VII**, 0,22 *г* **II**, 15 *мл* **XI**, 2 капли **XII**, 1,5 часа, выход 0,32 *г*, 251—252°. Часть **V** см. РЖХим, 1955, 40158. П. Соков

909. Реакция Пфитцингера с кетонами, обладающими фенольной функцией. Бyу Хой, Си, Сыёнг (Sur la réaction de Pfitzinger avec les cétones phénoliques. Buu-Hoi N. P., Sy Michel, Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 629—632 (франц.)

Реакция изатина (**I**) и его производных с жирноароматич. кетонами (**II**), содержащими фенольный гидроксил (особенно в пара-положении), протекает медленнее, чем с соответствующими метиловыми эфирами **II**; наличие двух гидроксильных групп тормозит р-цию в еще большей степени. Смесь 15 *г* **I**, 14 *г* 3-оксиацетофенона, 22,4 *г* KOH и 130 *мл* спирта нагревают 6 дней при 70°, разбавляют водой и подкисляют CH_3COOH; получают 2-(3′-оксифенил)-хинолинкарбоновую-4 к-ту, выход 90%, т. пл. 339—341° (разл., из сп. или CH_3COOH). Аналогично синтезированы следующие замещ. хинолинкарбоновые-4-к-ты (указаны заместители в положении 2 и 3, длительность кипячения, выход, т. пл. в °С (из CH_3COOH)): 3′-HOC_6H_4, H, (6-Br), —, 92%, >325; 4-HOC_6H_4, H, (6-Br), 48 час., 25%, >320; 4′-$CH_3OC_6H_4$, 4′-$CH_3OC_6H_4$, 48 час., 26 *г* из 18 *г* **I**, 335—336; 4′-$CH_3OC_6H_4$, 4″-$CH_3OC_6H_4$ (**III**), (6-Br), 48 час., 75%, 316—317; 3′-F-4′-HOC_6H_3, CH_3, 7 дней, 70%, >320; 3′-Cl-4′-HOC_6H_3, CH_3, 30 час., 92%, 310; 3′-Cl-4′-$CH_3OC_6H_3$, CH_3, (6-Br), —, —, >320; 3′-Cl-4′-$CH_3OC_6H_3$, CH_3, (6-CH_3), —, — >320; 3′-F-4′-HOC_6H_3, C_6H_5, 7 дней, 60%, >330; 3′-F-4′-HOC_6H_3, C_6H_5, (6-Br), 7 дней, 64%, >330; 3′-F-4′-$CH_3OC_6H_3$, C_6H_5, 3 дня, 80%, 300; 3′,5′-Br_2-2′-$CH_3OC_6H_2$, CH_3, 3 дня, колич., —; 5′-F-2′-$CH_3OC_6H_6H_3$, C_6H_5, 4 дня, 90%, 298; 5′-F-2′-HOC_6H_3, C_6H_5, 7 дней, 50%, >320; 5′-F-2′-HOC_6H_3, C_6H_5, (6-Br,) 7 дней, 72%, —; 5′-F-2′-HOC_6H_3, C_6H_5, $(6\text{-}CH)_3$, —, —, —; (3′-Br-2′-HO-5′-$CH_3C_6H_2$, —, 7 дней, 45%, 319—320; 5′-*трет*-C_5H_{11}-2′-HOC_6H_3, CH_3, 3 дня, 67%, >320. Декарбоксилированием описанных к-т при нагревании выше т-ры плавления получены следующие производные хинолина (указаны заместители в положении 2 и 3, т. пл. в °С): 3′-HOC_6H_4, H, 158—159 (из бзл.); 4′-$CH_3OC_6H_4$, 4″-$CH_3OC_6H_4$, (**IV**), 110 (из сп.); 3′-F-4′-HOC_6H_3, CH_3, 199 (из сп.); 3′-Cl-4′-$CH_3OC_6H_3$, CH_3, 106 (из сп.); 3′-F-4′-HOC_6H_3, C_6H_5, 200 (из сп.); 3′-F-4′-$CH_3OC_6H_3$, C_6H_5, 104 (из сп.). Деметилированием дезоксианизоина при нагревании с избытком $C_5H_5N \cdot HCl$ (4 ч.) получен 4-$HOC_6H_4COCH_2C_6H_4$-4-OH, выход 80—85%, т. пл. 215° (из разб. CH_3COOH). Аналогично из **III** получены 2,3-ди-(4-оксифенил)-хинолинкарбоновая-4 к-та, выход 95%, т. пл. 350° (из CH_3COOH), и из **IV**—2,3-ди-(4′-оксифенил)-хинолин, выход почти колич., т. пл. 265—266° (разл.; из сп.). Из 3,5-дибром-2-оксипропиофенона (**V**) и CH_3J получен 2-O-метил-**V**, т. пл. 66° (из петр. эф.). Конденсацией 4-*трет*-$C_5H_{11}C_6H_4OH$ и CH_3CH_2COOH в присутствии BF_3 при 70—80° синтезирован 5-*трет*-C_5H_{11}-2-$HOC_6H_3COCH_2CH_3$, т. кип. 206—209°/24 *мм*, $n^{24}D$ 1,5320; семикарбазон, т. пл. 226° (из сп.). А. Гуревич

910. Исследования в ряду изохинолина. Часть I. Синтез производных 1-бензилизохинолина. Часть II. Окисление 1-безил-3,4-дигидроизохинолинов. Говиндачари, Нагараджан (Studies in the isoquinoline series. Part I. Synthesis of 1-benzyl isoquinoline derivatives Part. II. Oxidation of 1-benzyl-3:4-dihydroisoquinolines. Govindachari T. R., Nagarajan K.). Proc. Indian Acad. Sci, 1955, **A42**, № 3, 136—141; № 5, 261—266 (англ.)

Часть I. Описанным ранее методом (см. Gulland, Haworth, J. Chem. Soc., 1928, 581) синтезированы следующие производные N-β-(3′,4′-диметоксифенилэтил)-фенилацетамида (**I**) (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): незамещ., 65,108; 2-Br (**II**), 84, 128; 3-Br, 76, 105—106; 4-Br, 81, 129; 2-CH_3, 94, 123—124; 3-CH_3, 85, 92—93; 4-CH_3, 84, 121; 2-OCH_3, 81, 119—120; 3-OCH_3, 82, 114; 4-OCH_3, 94, 124—125; 2-NO_2 (**III**), 86, 110—111; 3-NO_2, 78, 132—133; 4-NO_2, 86, 119—120; 4-CN, 61, 131—132. Эти амиды можно получить

также нагреванием соответствующих производных фенилуксусной к-ты (**IV** к-та) с гомовератриламином (**V**) при 180—200°; в случае **II** (1 час нагревания) выход 8 *г* из 5,5 *г* 2-Br-**IV** и 5 *г* **V**. Циклизация **I** в производные 1-бензил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина (**VI**) осуществлена двумя методами: А. 1 *г* **I**, 10 *мл* толуола и 3 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа (только в случае **III** выдерживают при ~20°), обрабатывают обычным образом. Б. К р-ру 1 *г* **I** в 10 *мл* $CHCl_3$ осторожно прибавляют 1,3 *г* PCl_5, выдерживают 48 час. при ~20° и удаляют $CHCl_3$ в вакууме. Синтезированы следующие **VI** (указаны заместитель, выход в % по методу А, по методу Б, т. пл. хлоргидрата (из сп.-эф). т. пл. пикрата в °С): незамещ., 70,84, 182, 176; 2′-Br, 73, 91, 197 (разл.), 183; 3′-Br, 69, 78, 190, 183—184 (разл.); 4′-Br, 73, 91, 175, 197—198 (разл.); 2′-CH_3, 71, 90, 186, 192; 3′-CH_3, 68, 85, 111—112, 193—194 (разл.); 4′-CH_3, 66, 88, 196—197 (разл.), 182—183 (разл.); 2′-OCH_3, 75, 80, 169—170, 164—166; 3′-OCH_3, 76, 76, 183, 156—157; 4′-OCH_3, 71, 90, 165, 168—169 (разл.); 2′-NO_2 (**VII**), 82, 95, 218 (разл.), 195—197 (разл.); 3′-NO_2 (**VIII**), 76, 88, 190, 197—198 (разл.); 4′-NO_2 (**IX**), 85, 99, 180—181, 193—194; 4′-CN, 76, 79, 209—211, 200—202 (разл.). Восстановлением **VI** получены производные 1-бензил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (**X**). В случае **VII**, **VIII** и **IX** восстанавливают Zn-пылью и HCl-к-той при 60—70°, остальные **VI** гидрируют над Pt (из PtO_2) при 4,2 *ат*. Получены следующие **X** (указаны заместитель, т. пл. хлоргидрата (из абс. сп.), т. пл. пикрата в °С): 2′-Br, 215—216, 181—182; 3′-Br, 225—227, 155; 4′-Br, 213—214, 180 (спекается при 165°); 2′-CH_3, 196—198, 184—185; 3′-CH_3, 208—210, 171—172; 4′-CH_3, 222—224, 173—175; 2′-OCH_3, 176—178, 155—156; 4′-OCH_3, 195—197, 148—150; 2′-NH_2, 220 (разл., из абс. сп.-эф), не приведена; 3′-NH_2, 237—239 (разл., из абс. сп.-эф.), 198 (разл.); 4′-NH_2, 233 (разл., из абс. сп.-эф.), 181—182° (разл.). А. Гуревич

Часть II. Изучено влияние рода и положения заместителей в бензольном ядре на легкость окисления 1-бензил-3,4-дигидро-6,7-диметоксиизохинолинов (**I**) в соответствующие 1-бензоильные соединения (**II**) посредством J_2 (способ А) и воздуха (способ Б). По способу А и Б получены **II** (приводятся заместители в бензоильном остатке, т. пл. и т. пл. пикрата в °С) 4-OCH_3, 110—112, 220 (разл.); 2-OCH_3,—,180; 4-CH_3, 93—95, 183; 2-CH_3,—,172 (разл.). По способу Б получены **II**: 2-Br, 159—160 (разл.), 159—160 (разл.); 3-Br, 126—127, 173—174 (разл.); 4-Br, 132, 193—194; 3-NO_2, 175—176, 155—157. **I**(2′-NO_2) не окисляется в описанных условиях; из **I** (4′-NO_2) образуется смола. Показано, что по способу А наиболее легко окисляются **I**, где 4′-OCH_3, 2′-OCH_3 4′-CH_3, 3′-OCH_3, 2′-CH_3; труднее 3′-CH_3, 3′-Br, 4′-Br, незамещ. **I**, 3′-NO_2, 4′-NO_2, 4′-CN; почти не окисляется 2′-NO_2 и совсем не окисляются 2-Br и 6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин. На основании полученных данных предложен механизм окисления **I** J_2. Окисление производят путем прибавления р-ра 0,3 *г* J_2 в 10 *мл* спирта к р-ру 0,2 *г* хлоргидрата **I** и 1 *г* CH_3COONa в 5 *мл* спирта. Через 1 час избыток J_2 связывают $Na_2S_2O_3$. Спирт. р-р 1 *г* **I** оставляют на воздухе несколько дней, полученный **II** кристаллизуют из спирта. Р-р 0,7 *г* **I** (4′-OCH_3) в 10 *мг* 10%-ного KOH в CH_3OH выпаривают 4 часа с добавлением CH_3OH, получают 0,2 *г* 6,7-диметокси-1-(4-метоксибензоил)-изохинолина, т. пл. 145—146° (из сп.). Ю. Волькенштейн

911. Получение 10-винилакридона. Михантьев Б. И., Скляров В. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 784—785

Смесь 11 *г* акридона, 150 *мл* диоксана (или 250 *мл* *н*-C_4H_9OH) и 0,5 *г* KOH обрабатывают ацетиленом при 180° и начальном давлении 13 *ат* в течение 4—5 час. (см. Фаворский, Шостаковский, Ж. общ. химии, 1943, **13**, 1); получают 10-винилакридон (**I**), выход 92%, т. пл. 181,5° (из сп. или бзл.). Строение **I** подтверждено его превращением в 10-этилакридон (гидрирование над скелетным Ni при ~20° в диоксане, выход 94%). А. Гуревич

912. Синтетические применения активированных металлических катализаторов. Часть II. Образование гетероциклических диарилов. Баджер, Сасс (Synthetic applications of activated metal catalysts. Part II. The formation of heterocyclic diaryls. Badger G. M., Sasse W. H. F.), J. Chem. Soc., 1956, March, 616—620 (англ.)

Азотистые гетероциклич. соединения, имеющие свободное α-положение (пиридин (**I**), α-пиколин (**II**), 4-этилпиридин (**III**), никотиновая к-та (**IV**), хинолин (**V**), 6-метилхинолин (**VI**), бензо-[*f*]-хинолин (**VII**) и др.), при нагревании со скелетным Ni W 7 (**VIII**), особым образом обработанным, образуют α,α′-димеры (**IX**). При аналогичной р-ции с акридином (**X**) (оба α-положения блокированы) происходит γ,γ-димеризация, сопровождаемая образованием 9,9′, 10, 10′-тетрагидро-9,9-диакридила (**XI**) (наряду с 9,10-дигидроакридином (**XII**)). Соединения, у которых оба α-положения свободны, образуют с **VIII** также органо-никелевые соединения (**XIII**), которые при пиролизе могут быть превращены в **IX**. К **VIII** из 125 *г* сплава (Org. Synth., 1949, **29**, 24), который предварительно нагревают 2 часа при 100° и 20 *мм* и предохраняют от соприкосновения с воздухом, прибавляют 250 *мл* **I**, кипятят 11 час., отделяют **VIII**, отгоняют **I** (225 *мл*), остаток извлекают петр. эфиром; из нерастворимой части получают 0,5 *г* **XIII**; р-р хроматографируют на Al_2O_3, выделяют 20 *г* 2,2-дипиридила, т. пл. 70,5—71,5° (из петр. эф), и небольшое кол-во 2,2′, 2″-терпиридила, т. пл. 88° (из петр. эф.). В сходных условиях получены 6,6′-диметил-2,2-дипиридил (0,85 *г* из 230 *мл* **II** кипятят 8 час.), т. пл. 88—90° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 167—169°; 4,4′-диэтил-2,2′-дипиридил (15 *г* из 100 *г* **III**, кипятят 17 час.), т. кип. 210°/30 *мм*, т. пл. 38—40°, и 0,85 *г* соответствующего **XIII**; 5,5′(?)-дикарбокси-2,2′-дипиридил (1 *г* из 50 *г* **IV** в виде Na-соли, кипятят 8 час.), т. пл. >400°, возгоняется при 300°/0,01 *мм*; 5,5′(?)-дикарбэтокси-2,2′-дипиридил (5,1 *г* из 53 *г* этилового эфира **IV**, кипятят 21 час), т. пл. 148—149° (из сп.), и 2,75 *г* соответствующего **XIII**; 2,2′-дихинолил (5 *г* из 100 *г* **V**, кипятят 14 час.), т. пл. 193—194° (из сп.); 6,6′-диметил-2,2′-дихинолил (2 *г* из 97 *г* **VI**, кипятят 14 час.), т. пл. 267° (из бзл.); α, α′-ди-(бензо-[*f*]-хинолил) (2 *г* из 47 *г* **VII**, кипятят 5 час. в присутствии 230 *мл* ксилола (**XIV**)), т. пл. 300° (из **XIV**); 2,2′-ди-(бензо[h]-хинолил) (0,1 *г* из 35 *г* бензо-[*h*]-хинолина, кипятят 12 час. в присутствии 170 *мл* **XIV**), т. пл. 280° (из **XIV**). 75 *г* **X**, 200 *мл* **XIV** и **VIII** (из 150 *г* сплава) кипятят 5 час., отделяют смесь катализатора и белого осадка, промывают ее 200 *мл* кипящего **XIV** и извлекают в аппарате Сокслета пиридином; получают 12 *г* **XI**, т. пл. 247—248°, и 5 *г* **X**; из объединенного ксилольного р-ра выделяют 9 *г* **XII** и 2 *г* **X**. 100 *г* изохинолина (**XV**), 70 *мл* **XIV** и **VIII** (из 125 *г* сплава) кипятят 5 час., фильтруют, отгоняют **XIV** и **XV** (70 *г*), получают **XIII**, которое подвергают пиролизу; получают 0,1 *г* 3,3′-диизохинолила, т. пл. 195—196° (из бзл.). Часть 1 см. РЖХим, 1956, 61434. А. Гуревич

913. Нафтиридины. Часть III. Оксинафтиридины. Харт (Naphthyridines. Part III. Hydroxynaphthyridines. Hart E. P.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 212—214 (англ.)

При нитровании и бромировании 2-окси- (**I**) и 4-окси-(**II**)-1,5-нафтиридина получены соответствующие мононитро- и монобромпроизводные, которым, по аналогии с результатами подобных превращений в пиридиновом и хинолиновом ряду, приписано строение 3-нитро-

и 3-бромзамещ. соединений. Строение 3-нитро-**II** (**III**) доказано встречным синтезом. Смесь 2-окси-5-аминопиридина (полученного гидрированием 2 *г* 2-окси-5-нитропиридина в 150 *мл* CH_3OH над 2 *г* 10%-ного Pd/C), 2 *г* H_3AsO_4, 4 *г* глицерина и 6 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 1 час при 165°, извлекают разб. HCl, упаривают вытяжку и подщелачивают NH_4OH; получают **I**, выход 57%, т. пл. 256° (из водн. сп.) 0,3 *г* **I** нагревают 4 часа на водяной бане с 3 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 3 *мл* 20%-ного олеума и выливают в небольшое кол-во воды; получают 3-нитро-**I**, выход 0,25 *г*, т. пл. 272—274° (из водн. сп.). Аналогично при нитровании **II** (реакционную смесь после разбавления водой подщелачивают $NaHCO_3$, упаривают досуха и извлекают горячим спиртом) получают **III**, т. пл. 328—330° (разл.). К р-ру 0,2 *г* **I** в 5 *мл* теплой воды прибавляют по каплям насыщ. бромную воду до прекращения выделения осадка и выливают в разб. р-р Na_2CO_3; получают 0,22 *г* 3-бром-**I**, т. пл. 295—297° (из воды). Аналогично из 0,2 *г* **II** получают 0,2 *г* 3-бром-**II**, т. пл. 318° (разл., из воды). К р-ру 3-аминопиридинкарбоновой-2 к-ты (из 10 *г* хинолинимида), подкисленному 5 *мл* соляной к-ты, прибавляют по каплям р-р К-соли метазоновой к-ты (из 5 *г* нитрометана и 10 *мл* 50%-ного р-ра KOH); получают 3,2'-нитроэтилиденаминопиридинкарбоновую-2 к-ту (**IV**), т. пл. 255° (разл., из водн. сп.). 1 *г* **IV**, 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* безводн. CH_3COONa нагревают на водяной бане до растворения, кипятят 1 час, подщелачивают $NaHCO_3$ и извлекают эфиром; получают **III**. Часть **II** см. РЖХим, 1955, 45915. А. Травин

914. **Реакция хлоранила с ацетилацетоном в присутствии пиридина. Тилак, Венкитесваран** (Reaction of chloranil with acetylacetone in the presence of pyridine. Tilak B. D., Venkiteswaran M. R.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R 33—R 34 (англ.)

Хроматографией на Al_2O_3 из продуктов конденсации хлоранила (**I**) и ацетилацетона (**II**) в пиридине (**III**) выделено два изомера: **а**, т. разл. >370° (*изо*-$C_6H_4Cl_2$), и **б**, т. пл. 362—363°. Установлено, что изомер **а** идентичен с 5,11-диацетилбензо-(1,2-б, 4,5-б')-дипирроколин-6,12-хиноном, который синтезирован из **III** и 2,5-дихлор-*п*-бензохинон-3,6-ди-(ацетилацетона), т. пл. 198—199° (из сп.) (получен из 2,5 дихлор-3,6-дифенокси-*п*-бензохинона и **II** в присутствии C_2H_5ONa). Изомер **б** представляет 5,7-диацетилбензо-(1,2-б, 5,5-б')-дипирроколин-6,12-хинон, который получен также из бензохинона, **II** и **III**. Установлено также, что дибензоилметан, **I** и **III** дают 2 изомера: 5,11-дибензоил-(т. пл. 310° (из бзл.) и 5,7-дибензоилбензо-(1,2-б, 5,4-б')-дипирроколин-6,12-хинон, т. пл. 327—328° (из бзл.), который синтезирован также из **III** и 2,5-дихлор-*п*-бензохинон-3,6-ди-(бензоилацетона), т. пл. 210—211° (из сп.). 1 моль **I**, 1 моль $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 2 моля **III** в абс. спирте образуют 5-карбэтокси-7,8-дихлорбензо-(1,2-б)-пирроколин-6,9-хинон (**IV**), т. пл. 165° (из сп.). **IV**, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и **III** дают смесь 5,11-дикарбэтокси- и 5,7-дикарбэтоксибензо-(1,2-б, 5,4-б')-дипирроколин-6,12-хинонов. Ю. Розанова

915. **О способности 1,2-дифенил-4-*н*-бутилпиразолидин-3,5-диона к окислению. Соколова В. Н., Магидсон О. Ю.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 604—607

При конденсации *н*-бутилмалонового эфира с гидразобензолом (**I**) в присутствии C_2H_5ONa (ср. Англ. пат. 646597, Chem. Abstrs, 1950, 45, 7602). кроме основного продукта — 1,2 - дифенил-4- *н* - бутилпиразолидин-3,5-диона (**II**) образуется в результате окисления **II** побочный продукт с т. пл. 132—133° (из сп.), представляющий собой 1,2-дифенил-4-*н*-бутил-4-оксипиразолидин-3,5-дион (**III**). Установлено, что окисление **II** до **III** происходит только в присутствии **I**. Строение **III** доказано следующими р-циями: 26,2 *г* **III** размешивают с 220 *мл* 8%-ного р-ра NaOH, осадок вновь размешивают с 250 *мл* воды и из водн. р-ра после подкисления р-ра получают 12,4 *г* моно- NN'-дифенилгидразид-*н*-бутилтартроновой к-ты (**IV**), т. пл. 144—145° (разл., из 50%-ного сп.). При нагревании (~100°, 2 часа) 9,22 *г* **IV** с 100 *мл* 6%-ного р-ра NaOH получают *н*-бутилтартроновую к-ту, выход 80%, т. пл. 126—127° (разл., из хлф.), которая при декарбоксилировании (125—130°) переходит в α-оксикапроновую к-ту, т. пл. 56—60°, последняя при окислении р-ром $KMnO_4$ дает *н*-валерьяновую к-ту. При пропускании воздуха в спирт. р-р **II** в присутствии C_2H_5ONa и **I** (отгонка спирта 5 час.) образуется **III**. В отсутствие **I** окисления **II** не происходит. М. Герчук

916. Синтезы соединений родственных эпинефрину. Вон, Блодингер (Synthesis of compounds related epinephrine. Vaughan James R. Jr, Blodinger Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5757—5760 (англ.)

С целью получения синтетич. препаратов антиастматич. действия получены аналоги эпинефрина: 1-(3,4-диметоксифенил)-(**I**), 1-(3,4-уреидофенил)-(**II**) и 1-(2-метил-5-бензимидазолил)-(**III**)-2-метиламиноэтанолы и 1-(3,4-уреидофенил)-2-аминобутанол-1 (**IV**). **I** получен взаимодействием α-бром-3,4-диметоксиацетофенона (**V**) с бензилметиламином (**VI**) и последующим гидрированием образующегося хлоргидрата 3,4-диметокси-α-(N-бензил-N-метил)-аминоацетофенона (**VII**), причем помимо **I** получается 3,4-диметокси-α-метиламиноацетофенон (**VIII**). Для получения **II** 5-ацетилбензимидазолон-2 (**IX**) (синтезированный ацетилированием по Фриделю—Крафтсу бензимидазолона-2 (**X**) или взаимодействием 3,4-диамино-ацетофенона (**XI**) с $COCl_2$ бромирован в боковой цепи и образующийся 5-бромацетилбензимидазолон-2 (**XII**) р-цией с **VI** превращен в 5-(N-бензил-N-метиламиноацетил)-бензимидазолон-2 (**XIII**), восстановленный над Pd/C в **II**; при гидрировании **XIII** в спирт. р-ре получен 5-(N-метиламиноацетил)-бензимидазолон-2 (**XIV**). Аналогично из 2-метил-5-ацетилбензимидазола (**XV**) через 2-метил-5-(ω-бромацетил)-(**XVI**) и 2-метил-5-(N-бензил-N-метиламиноацетил)-(**XVII**)-бензимидазолы получены **III** и 2-метил-5-аминоацетилбензимидазол (**XVIII**), а из 5-бутирилбензимидазолона-2(**XIX**) (синтезированного по Фриделю—Крафтсу из **X** и C_4H_6Cl) через 5-(α-бромбутирил)-(**XX**) и 5-[α - (N - бензгидриламино) - бутирил] - (**XXI**)-бензимидазолоны-2—**IV**. К 0,088 моля **V** в 1 *л* эфира приливают р-р 0,18 моля **VI** в 100 *мл* эфира, оставляют на ночь, отделяют осадок, р-р насыщают HCl и получают **VII**, выход 43%, т. пл. 184—186° (из $CH_3COC_2H_5$). 0,01 моля **VII** в 30 *мл* спирта гидрируют (10 час., 20°, 3,5 *ат*) над 0,2—0,3 *г* 10%-ного Pd/C и выделяют **VIII**, выход 24%, т. пл. 217—220° (разл., из сп.); из маточного р-ра получают **I**, выход 46,5%, т. пл. 114—115° (из сп.-эф). К смеси 0,27 моля **X** и 0,6 моля CH_3COCl в 0,4 моля CS_2 добавляют (15 мин.) 1,2 моля $AlCl_3$, нагревают 2 часа при 100° и получают **IX**, выход 63%, т. пл. 294—295° (из сп.), или в охлаждаемый р-р 0,016 моля **XI** в 50 *мл* разб. HCl пропускают 10—15 мин. CCl_2 и отделяют **IX**, выход 76%. К р-ру 0,13 моля **XI** в 250 *мл* CH_3COOH приливают по каплям (30 мин.) р-р 0,13 моля Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH, смесь кипятят и выделяют **XII**, выход 75%, т. пл. 264—266° (разл., из 50%-ной CH_3COOH). Р-р 0,018 моля **XII** и 0,37 моля **VI** в 50 *мл* спирта кипятят 2 часа, приливают 100 *мл* воды, продукт растворяют в 75 *мл* разб. HCl и получают хлоргидрат **XIII**, выход 28%, т. пл. 252—254° (разл., из сп.). 0,06 моля хлоргидрата **XIII** в 30 *мл* спирта гидрируют (18 час., 20°, 3,5 *ат*) над 0,3 *г* 10%-ного Pd/C и получают хлоргидрат **XIV**, выход 80%, т. пл. >300° (из ацетона). Аналогично получают хлоргидрат **II**, выход 89% т. пл. >261° (разл., из разб. сп.). К освещенному 100-*в* лампой р-ру

0,066 моля **XV** в 100 *мл* CH_3COOH приливают по каплям (4 часа, 70°) р-р 0,066 моля Br_2 в 25 *мл* CH_3COOH и получают **XVI**, выход 36,5%, т. пл. >300° (из сп.-*изо*-C_3H_7OH). 0,015 моля **XVI** и 0,03 моля **VI** в 25 *мл* спирта кипятят 1 час, продукт растворяют в спирт. р-ре HCl и получают хлоргидрат **XVII**, выход 25%, т. пл. 238—240° (разл., из сп.-эф). 0,0033 моля хлоргидрата **XVII** в 30 *мл* воды гидрируют (2 часа, 20°, 2,8 *ат*) над 0,2 *г* 10%-ного Pd/C и получают дихлоргидрат **XVIII**, выход 63%, т. пл. > 275° (из 85%-ного сп.); из маточного р-ра выделяют дихлоргидрат **III**, т. пл. > 275° (из сп.). К смеси 0,1 моля **X** и 0,2 моля C_4H_9Cl в 76 *г* CS_2 добавляют (10 мин.) 0,5 *г* $AlCl_3$, нагревают 2 часа при 100° и получают **XIX**, выход 25%, т. пл. 261—263° (из сп.). К р-ру 0,11 моля **XIX** в 300 *мл* CH_3COOH приливают (20 мин.) при 50—60° р-р 0,11 моля Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH и выделяют **XX**, выход 73%, т. пл. 235—236° (разл., из сп.-этилацетата). 0,01 моля **XX** и 0,02 моля бензгидриламина в 25 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа и получают хлоргидрат **XXI**, выход 93%, т. пл. 182—184° (из сп.-*изо*-C_3H_7OH). 0,007 моля **XXI** в 80 *мл* абс. спирта гидрирует 7 час. над 0,3 *г* 10%-ного Pd/C и получают хлоргидрат **IV**, выход 82%. Д. Витковский

917. Исследование в ряду пиримидина. Действие щелочи на 4-метил-5-этил-2,6-диметоксипиримидин. Цзи Юй-фын, Лин Юй-чэнь (嘧啶的研究.4-甲基-5- 乙基 2,6- 二甲氧基嘧啶對鹼的反應.紀育澧,凌育宸), 化學學報. Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 1, 38—41 (кит., рез. англ.)

3,6 *г* 4-метил-5-этил-2,6-диметоксипиримидина, CH_3ONa (из 0,69 *г* Na) и 50 *мл* 50%-ного CH_3OH нагревают в автоклаве при ~100° 200 час., из фильтрата отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в 5 *мл* воды и р-р подкисляют 3 *мл* 50%-ной CH_3COOH, выход 2-метокси-4-кето-5-этил-6-метил-3,4-дигидропиримидина 1,2 *г*. т. пл. 209—210° (из *н*-C_3H_7OH и этилацетата). 0,3 *г* последнего и 10 *мл* 13%-ного NH_3, в спирте нагревают (трубка, 190—200°, 80 час.), отгоняют спирт, в остатке 2-амино-4-кето-5-этил-6-метил-3,4-дигидропиримидин, т. пл. 280° (разл.; из воды). Б. Дубинин

918. Восстановительная перегруппировка Лоссена под действием алюмогидрида лития. Бауэр (Reductive Lossen rearrangement induced by lithium aluminium hydride. Bauer Ludwig), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1945—1946 (англ.)

Восстановление 3-бензолсульфонокси-5,6-дигидроурацила $\underline{COCH_2CH_2NHCON}—OSO_2C_6H_5$ (**I**) с помощью $LiAlH_4$ (**II**) приводит к N, N′-диметилэтилендиамину (**III**). Предложен механизм образования **III** на основе перегруппировки Лоссена. К 11,3 *г* Na-соли янтарногидроксамовой к-ты в 65 *мл* пиридина добавляют при 25—30° 25 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, перемешивают 45 мин., выливают в 300 *мл* воды, нейтрализуют 75 *мл* лед. CH_3COOH и через 12 час. (0°) отфильтровывают **I**, выход 88%, т. пл. 175—176° (из *изо*-C_3H_7OH). При восстановлении **I** в тетрагидрофуране $LiAlH_4$ выделяют **III** в виде бензолсульфонильного производного, выход 29%, т. пл. 129—131° (из сп. и CH_3COOH), или в виде бензоильного производного, выход 41%, т. пл. 177—178° (из бзл.). Р-р 4,2 *г* 3-метиламинопропионитрила в 10 *мл* эфира добавляют по каплям к 1,9 *г* **II** в 100 *мл* эфира, смесь кипятят 0,5 часа и разлагают 1,5 *мл* 20%-ного NaOH и 7 *мл* воды, эфирный р-р декантируют и выделяют из него N-метил-1,3-диаминопропан, т. кип. 140—143°, $n^{13}D$ 1,4453; бензоильное производное—масло, бензолсульфонильное, т. пл. 95° (из сп.) С. Гурвич

919. Изучение механизма реакции Манниха. I. Реакция метилендиаминов с 2-метил-2-нитропропанолом-1. Батлер (Studies in the mechanism of the Mannich reaction. I. The reaction of methylenediamines with 2-methyl-2-nitro-l-propanol. Butler George B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 482—484 (англ.)

Бис-(диалкиламино)-метаны (**I**) реагируют с $CH_3C(CH_3)(NO_2)CH_2OH$, образуя основание Манниха. Вследствие легкости получения многих **I** из вторич. аминов и CH_2O предполагается, что они являются промежуточными соединениями в р-ции Манниха. Из **I** вследствие гидролиза образуются соответствующие производные CH_2OH, которые также могут участвовать в р-ции $(R_2N)_2CH_2 + H_2O \rightleftarrows R_2NCH_2OH + R_2NH$. N-фенил-N′-(2-метил-2-нитропропил)-пиперазин (**II**) получают: а) к р-ру 0,1 моля 2-нитропропана (**III**) и 0,1 моля N-фенилпиперазина (**IV**) в 30 *мл* диоксана (**V**) приливают 2 *мл* 2%-ного NaOH (**VI**) и 0,1 моля 37%-ного CH_2O (**VII**), перемешивают 1 час при ~20° и 2 часа при нагревании (везде на паровой бане); **II** выпадает и высаживается водою, выход 21 *г*, т. пл. 128—130° (из сп.); б) заменяют **III** и **VII** 2-метил-2-нитропропанолом (**VIII**) (0,1 моля), выход 17 *г*; в) из *бис*-(N-фенилпиперазил)-метана (**IX**). Для получения **IX** 4,1 *г* **IV** в 6 *мл* **V** и 1 *г* **VII** нагревают 1 час; высаживают **IX** водою, выход 4 *г*, т. пл. 127° (из сп.). 1,5 *г* **IX** в 5 *мл* **V** и 0,5 *г* **VIII** нагревают 2 часа, выделяют **II**. N,N′-*бис*-(2-метил-2-нитропропил)-пиперазин (**X**): а) смесь 98 *г* гексагидрата пиперазина в 370 *мл* **V**, 90 *г* **III** и 40 *мл* **VI** охлаждают до 5°, прибавляют постепенно 82 *г* **VII** (т-ра < 10°), перемешивают 1 час и нагревают 1 час; прибавлением 400 *мл* воды с 2 *мл* 37%-ной HCl выделяют **X**, выход 128 *г*, т. пл. 170° (из сп.); б) к 43 *г* безводн. пиперазина в 200 *мл* воды и 100 *мл* **V** прибавляют постепенно 42 *г* **VII** в 100 *мл* воды (т-ра < 50°): р-р с осадком нагревают 2 часа; получают полиметиленпиперазин (**XI**), выход колич., т. пл. 300° (разл.). Смесь 75 *мл* **V**, 23,8 *г* **VIII**, 9,8 *г* **XI** и 20 *мл* воды нагревают 4 часа; фильтруют и выливают в воду; выпадает **X**. 3,5-диметил-N-N′-*бис*-(2-метил-2-нитропропил)-пиперазин, т. пл. 154—156°, получают аналогично вышеуказанному: а) из 3,5-диметилпиперазина (**XII**), **III** и **VII**; б) из **XII** и **VIII**; в) из полиметилен-3,5-диметилпиперазина (получают, как **XI**, выход 87%, т. пл. 285—290° (разл.)) и **VIII**. Диаллил-(2-метил-2-нитропропил)-амин (**XIII**); а) подобно **X** (по 1 молю диаллиламина (**XIV**), **III**, **VII** в 180 *мл* **V** и 20 *мл* **VI**), выход 167 *г*, т. кип. 112°/14 *мм*, 76°/2*мм*, $n^{25}D$ 1,4610, d_4^{25} 0,9565; б) из *бис*-(диаллиламино)-метана (**XV**). Прибавляют 20,5 *г* **VII** к 49 *г* **XIV** (т-ра < 50°); нагревают 2 часа, получают **XV**, выход 83%, т. кип. 80°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4668, d_4^{25} 0,8410. Р-р по 0,1 моля **XV**, **VIII**, **III** и 1 *мл* **VI** в 40 *мл* **V** нагревают 3 часа, выливают на лед; получают **XIII**, т. кип. 76°/2 *мм* $n^{25}D$ 1,4622, d_4^{25} 0,9603. Диметаллил-(2-метил-2-нитропропил)-амин получают из диметаллиламина, **III** и **VII** аналогично **XII**, выход 50%, т. кип. 97°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4719, d_4^{23} 0,9060, или из **VIII** и *бис*-(диметаллиламино)-метана (последний приготовляют, как **XV**, выход 79%, т. кип. 105°/3*мм*, $n^{23}D$ 1,4758, d_4^{23} 0,8556). П. Соков

920. Аминокислотные амидины дигидропиразинового ряда. I. Получение из иминоэфира (О,О-дибензил 2,5-дигидропиразина) амидинов. Петрова Р. Г., Гаврилов Н. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 258—264

При взаимодействии О,О-дибензилового эфира 2,5-диоксидигидропиразина (**I**) с анилином (**II**) образуется дифенил-2,5-дигидропиразинамидин (**III**). Аналогично при конденсации **I** с пропиламином (**IV**) образуется дипропил-2,5-дигидропиразинамидин (**V**). Конденсация **I** с эфиром гликоколя (гликоколь **VI**) и метиловым эфиром тирозина (**VII**), по-видимому, приводит к линейным полипептидным амидинам типа $H_2NCH_2C(NHCHR$-

$COOR')=NCH_2CONHCHRCOOR'$(VIII). Получение VIII возможно лишь в результате асимметрич. размыкания промежуточно образующихся дигидропиразинаминокислотных амидинов, что подтверждается выделением (при р-ции с VI) дикетопиперазина и эфира VI. Действием хлорангидрида фталилглицина (IX) на I получен N,N'-дифталилглициндикетопиперазин (X). Смесь, 1 *г* I, 0,63 *г* II, 1,5 *г* пикриновой к-ты (XI), 30 *мл* безводн. CH_3OH и 20 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 2 недели, упаривают при ~20° в вакууме и прибавлением абс. эфира выделяют дипикрат III (IIIa), выход 96%, т. пл. 193—193,5°. Пропусканием сухого HCl в эфирный р-р IIIa до pH 2—3 получают хлоргидрат III, т. пл. 248—250°. Аналогично конденсацией 0,4 *г* I с 0,16 *г* IV и 0,62 XI получают дипикрат V, выход 98%, т. пл. 194—195°, который переводят, аналогично IIIa в дихлоргидрат V, т. пл. 204—206°. 2,5 *г* I нагревают в $CHCl_3$ со спирт. р-ром 2,4 *г* хлоргидрата этилового эфира VI несколько часов при 50—60°. После добавления эфира выпадает осадок, которому автор придает строение дихлоргидрата VIII ($R=H$, $R'=C_2H_5$). При встряхивании в течение 2 недель, смеси 0,5 *г* I, 0,66 *г* VII, 0,77 *г* XI в 30 *мл* безводн. CH_3OH и 20 *мл* $CHCl_3$ выделяют пикрат VIII ($R=CH_2C_6H_4OH$, $R'=CH_3$). В-во на воздухе осмоляется. Смесь 1 *г* I, 1,42 *г* IX и 20 *мл* ксилола нагревают (~100°, 3 часа и 110° ½ часа) и отфильтровывают X, т. пл. ~385° (разл.). М. Герчук

921. Потенциальные антагонисты пуринов. I. Синтезы некоторых 4,6-замещенных пиразоло-[3,4-*d*]-пиримидинов. Робинс (Potential purine antagonists. I. Synthesis of some 4,6-substituted pyrazolo-[3,4-d]-pyrimidines. Robins Roland K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 784—790 (англ.)

Синтезирован ряд пуриновых изомеров — производных пиразоло-(3,4-*d*)-пиримидина (I), исходя из 3-амино-4-цианпиразола (II) и полученного из него 3-аминопиразолкарбоксамида-4 (III). При сплавлении III с $HCONH_2$ образуется 4-окси-I (IV), а с мочевиной 4,6-диокси-I (V). Сопоставлены свойства производных I и соответствующих производных пурина (растворимость в воде, УФ-спектры, различные р-ции). Исследована активность полученных в-в против аденокарциномы 755 (на мышах). Наиболее активным оказался 4-амино-I (VI), т. е. аналог аденина. Медленное прибавление 150 *г* этоксиметиленмалононитрила к 100 *г* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ приводит к получению 97 *г* неочищ. II, т. пл. 174—175° (из воды.) Кипятят 8 час. 0,5 *г* II с 100 *мл* CH_3COCl, выделяют 0,4 *г* 3-ацетил-II, т. пл. 221—222° (из воды). Вносят (30 мин.) 50 *г* II в 170 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают (20—40°, 1 час), выделяют 67 *г* сульфата III, т. пл. 222—225° (из воды). III (осаждение NH_4OH), т. пл. 187—189° (из воды). Из 75 *г* сульфата III и 200 *мл* $HCONH_2$ (180—190°, 45 мин.) образуется 48 *г* IV (кристаллизация из воды). Нагревают 100 *г* сульфата III с 200 *г* мочевины (160°, 20 мин. и 190°, 20 мин.), сплав растворяют в горячей разб. NaOH и CH_3COOH осаждают 74 *г* неочищ. V; очищают переосаждением. Из 35 *г* II и 70 *г* $CS(NH_2)_2$ аналогично (180°, 30 мин. и 200° 10 мин.) получают 26 *г* 6-меркапто-VI. Аналогично из 50 *г* сульфата III и 100 *г* $CS(NH_2)_2$ получают 24 *г* 6-меркапто-IV. В 300 *мл* $POCl_3$ вносят 10 *г* IV, затем 30 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$, кипятят смесь 1,5 часа, разлагают льдом и извлекают эфиром 9,8 *г* 4-хлор-I (VII), т. разл. 130—135° (из бзл.). Смесь 10 *г* IV с 50 *г* P_2S_5 вносят (30 мин.) в 300 *мл* тетралина при 165—185°, размешивают 4 часа при 195°, плав растворяют в 1 *л* разб. KOH, выделяют 10,1 *г* 4-меркапто-I, т. пл. >360° (из 30%-ного сп.). Его получают также кипячением 2 *г* VII и 2 *г* $CS(NH_2)_2$ в 100 *мл* абс. спирта (2 часа), выход 1,6 *г*. Р-р 3 *г* VII в 150 *мл* конц. р-ра NH_4OH упаривают до 50 *мл*, добавляют 200 *мл* р-ра NH_4OH и снова упаривают до 150 *мл*,; из охлажд. р-ра (pH 11) выпадает 0,85 *г* VI. Его получают также кипячением 30 *г* II с 60 *мл* $HCONH_2$ (30 мин.), выход 21 *г*, или нагреванием 5 *г* VII с р-ром NH_3 в спирте при 100° 12 час., выход 3,9 *г*. 10 *г* V, 30 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 250 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час., выделяют 2,4 *г* в-ва с т. пл. 225—227° (разл.; из ксилола), вероятно, 4-метиланилино-6-хлор-I. Из 10 *г* II и 20 *г* мочевины (180—200°, 20 мин.) получают 11,5 *г* 6-окси-VI. Из 14 *г* 6-меркапто-IV в р-ре 10 *г* NaOH в 300 *мл* воды и 12 *г* CH_3J при 5° получают 12 *г* неочищ. 6-метилмеркапто-IV. Кипятят 22 *г* последнего с 400 *мл* $POCl_3$ и 30 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ 30 мин., извлекают эфиром 16 *г* 6-метилмеркапто-VII, т. пл. 178—179° (разл., из *н*-гептана). Из р-ра 5 *г* 4-меркапто-I в 65 *мл* 0,8 н NaOH и 5 *г* CH_3J (20°, 15 мин.), после обработки полученного в-ва водой при pH 9 (NH_4OH) выделяют 4,1 *г* 4-метилмеркапто-I, т. пл. 193° (из воды.) Кипятят 4 часа 15 *г* V и 80 *г* P_2S_5 в 900 *мл* C_5H_5N, отгоняют C_5H_5N в вакууме, остаток нагревают 2 часа с 600 *мл* воды, получают 12,6 *г* 4-меркапто-6-окси-I, очищ. переосаждением CH_3COOH из щел. р-ра. Аналогично из 15 *г* 6-меркапто-IV и 65 *г* P_2S_5 получают 12 *г* 4,6-димеркапто-I. 4,5 *г* VII в 150 *мл* воды с 4 *мл* конц. р-ра NH_4OH гидрируют с 1 *г* 10%-ного Pd/C (1,3 *ат*, 6 час.), в-во отделяют от C (100 *мл* кипящей воды), упаривают, извлекают толуолом в Сокслете 18 час., выделяют 2,9 *г* незамещ. I, т. пл. 213—214° (возг. при 180—200°/15 *мм*). Нагреванием 3 *г* VII с $NaOC_2H_5$ (0,6 *г* Na, 30 *мл* абс. сп.) получают 1,3 *г* 4-этокси-I, т. пл. 168—169° (из разб. сп.). 7 *г* 6-метилмеркапто-VII в 150 *мл* спирта с 10 *мл* конц. р-ра NH_4OH гидрируют с 2,7 *г* 10%-ного Pd/C (1,3 *ат*, 24 часа), получают 1,7 *г* 6-метилмеркапто-I, т.пл. 210—212° (из 80%-ного сп.). Нагреванием 4 *г* 6-метилмеркапто-VII с $NaOCH_3$ (1 *г* Na, 75 *мл* CH_3OH) получают 3,1 *г* 4-метокси-6-метилмеркапто-I, т. пл. 193—194° (из CH_3OH + вода). Замещ. в аминогруппе VI (4-R'R²-N-I) получают нагреванием 4 часа 5—10 *г* VII с 50—100 *мл* 25—40%-ного водн. р-ра амина или с р-ром 0,15 моля амина в 150 *мл* абс. спирта. Перечислены R', R², выход в %, т. пл. в °C: H, CH_3 83, 227—228 (из воды); CH_3, CH_3, 61, 233—234 (из бзл. + сп.); C_2H_5, C_2H_5, 85, 196—197 (из разб. сп.); H, $HC(CH_3)_2$ 70, 253—254 (из воды); H, C_6H_5, 55, 263—264 (из сп.); H, $CH_2C_6H_5$, 78, 215—217 (из разб. сп.); H, C_2H_5, 77, 259—260 (из разб. сп.); H, $CH_2-C=CH-CH=CH-O$, 82, 223—225 (из сп.); CH_3, C_6H_5, 63, 234—236 (из сп.); H, *н*-C_4H_9, 75, 205—206 (из разб. сп.); H, *о*-$CH_3C_6H_5$, 85, 260—261 (из сп.). Аналогично получают производные 6-метилмеркапто-VI (4-R' R² N-6-CH_3S-I). Перечислены R', R², выход в %, т. пл. в °C: H, H, 58, >300° (из воды), CH_3, CH_3, 45, 263—265° (из разб. сп.); H, NH_2, 30, >300 (из воды); H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 35, 130—132 (из сп.). Е. Головчинская

922. Синтез возможных противораковых препаратов. I. Хлорпурины. Монтгомери (Synthesis of potential anticancer agents. I. Chloropurines. Montgomery John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1928—1930 (англ.)

2-хлор-(Ia), 6-хлор-(Iб) и 2,6-дихлор-4,5-диаминопиримидин-(Iв) при обработке смесью $CH(OC_2H_5)_3$ (II) и $(CH_3CO)_2O$ (III) образуют 2-хлор-(IVa), 6-хлор-(IVб) и 2,6-дихлорпурины (IVв) наряду с 2-хлор-9(7)-ацетил-(Va), 6-хлор-9(7)-ацетил-(Vб) и 2,6-дихлор-9(7)-ацетилпуринами (Vв) соответственно, причем V легко гидролизуются в IV с выходами 90—95%. Суспензию I в 10-кратном кол-ве смеси II и III, 1 : 1, медленно нагревают, а затем кипятят 1 час и избыток II и III удаляют при 20 *мм*; далее а) чистые V выделяют про-

мыванием остатка холодным CH_3OH, а из упаренного досуха CH_3OH-фильтрата при растворении остатка в 10%-ном NaOH получают **IV**; или б) остаток обрабатывают 10%-ным NaOH (30—40°, 10 мин.) и углем, фильтрат подкисляют (pH 4—6), выделяя **IV** (дополнительное кол-во **IV** получают, извлекая маточный р-р эфиром в жидкостном экстракторе 18—24 часа). Выделены следующие в-ва (перечисляются **IV** и **V**, выход, т. пл. в °C): **IVa**, 73, 231 (из воды); **Va**,—, 192—195 (разл.); **IVб**, 86, разл.; **Vб**,—, 140—142; **IVв**, 53, 179—181 (из CH_3OH после возгонки); **Vв**,—, 154—158. Приведены данные УФ- и ИК-спектров всех **I**, **IV** и **V**.

С. Гурвич

923. К вопросу о строении триацетильного производного 4,5-диаминоурацила. Хмелевский В. И., Дурницына О. И. Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 755—760

Доказывается, что триацетильное производное 4,5-диаминоурацила (**I**), образующееся как промежуточное соединение при получении 8-метилксантина (**II**) из мочевой к-ты (**III**) кипячением **III** в $(CH_3CO)_2O$, является 4-ацетиламино-5-ди-(ацетиламино)-урацилом, а не диацетильным производным 2,6-диоксо-8-окси-8-метилгексагидропурина, как описано ранее (Biltz, Schmidt, Liebigs Ann. Chem., 1923, **431**, 70). **I** был получен из **III** (кипятят 106 г 95%-ной **III**, 300 мл $(CH_3CO)_2O$ и 100 мл пиридина 5—5,5 часа, до прекращения выделения CO_2; выпавший **I** промывают дихлорэтаном и абс. эфиром, быстро кристаллизуют порциями из 30 ч. воды, выход 65—66 г; при гидролизе горячей водой легко отщепляет одну ацетильную группу с образованием 4,5-ди-(ацетиламино)-урацила (**IV**). При кондуктометрич. титровании **I** расходуется 3 экв NaOH (на титрование **IV** идет 2 экв NaOH). **I** при кипячении с 100%-ной CH_3COOH подобно диацетанилиду образует **IV** с выходом 81%; при нагревании в хинолине с отщеплением молекулы $(CH_3CO)_2O$ и с изменением электропроводности реакционной массы (приведена кривая) **I** переходит в **II** (выход 95%). Такой процесс возможен только при отщеплении CH_3COOH с последующим ацидолизом промежуточного продукта $C_4H_2N_2O_2—N(COCH_3)C(CH_3)=N$. П. Соков

924. 8-гидразинопурины и их превращение в пиразолоны. Приве, Поляк (8-Hydrazino-purine und ihre Überführung in Pyrazolone. Priewe Hans, Poljak Alexander), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1932—1937 (нем.)

8-гидразинокофеин (**Ia**), -теофиллин (**Iб**), -теобромин (**Iв**) и -параксантин (**Iг**) получены из соответствующих 8-хлорпуринов действием гидразингидрата (**II**). При окислении **Ia** $FeCl_3$ в продуктах р-ции идентифицированы кофеин (**III**) и 8-хлоркофеин (**IV**). **Ia—г** при действии ацетоуксусного эфира (**V**) образуют соответственно

I, VI, VII, X   XI

R''' = $NHNH_2$; **VI** R''' = NHN = = $C(CH_3)$ $CH_2COOC_2H_5$; **VII** R''' = 3-метилпиразолон-5-ил-1; **X** R''' = 3-метил-4-изонитрозопиразолон-5-ил-1;
а R = R' = R'' = CH_3; **б** R = R' = CH_3, R'' = H; **в** R = H, R' = R'' = CH_3; **г** R = R'' = CH_3, R' = H

гидразоны (**VIa—г**), которые по Кнорру переведены в 1-пуринопиразолоны (**VIIa—г**). Метилирование **VIIa** приводит к смеси 1-(кофеинил-8)-2,3-диметил-(**VIII**) и 1-(кофеинил-8)-2,3,4-триметилпиразолонов-5 (**IX**). Синтезированные из **VIIa—в** 4-изонитрозосоединения (**Xa—в**) при попытке восстановления их в 4-аминопроизводные дают симметричные гидразосоединения (**XIa—в**). При окислении **XIa** NaBrO выделена Na-соль 4,4'-азо-(1-кофеинил-8)-5-окси-3-метилпиразола (**XII**). 5 г **IV** в 50 мл спирта кипятят с 25 мл 80%-ного **II** до образования кристаллич. каши и еще 30 мин., выход **Ia** 92%, т. пл. 285° (разл., из воды). Из 13 г 7',8-дихлоркофеина в 200 мл CH_3OH с 30 мл 80%-ного **II** при 60° получают **Iб**, выход 77%, т. пл. 325° (разл., из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 198—199° (разл.). 5 г 8-хлортеобромина в 50 мл спирта кипятят 45 мин. с 20 мл 80%-ного **II**, непрореагировавшее в-во удаляют разб. HCl, фильтрат нейтрализуют NaOH, выделяя **Iв**, выход 92%, т. пл. 290° (разл.); хлоргидрат (при нагревании **Iв** со спирт. HCl), т. пл. 306° (разл., из CH_3OH-эф). **Iг** получен из 8-хлорпараксантина аналогично **Iв**, т. пл. 265—268° (разл.). 4,5 г **Ia** и 2,9 г **V** в 50 мл спирта кипятят 20 мин., смесь упаривают в вакууме досуха, выход **VIa** 75%, т. пл. 132—134° (из бзл.-лигр.). При кипячении (20 мин.) 2 г **Iб**, 5 мл **V** с 2 мл лед. CH_3COOH и 50 мл спирта и последующем охлаждении выделяют **VIб**, выход 82%, т. пл. 198° (разл., из CH_3OH). Смесь 2,1 г **Iв**, 5 мл **V**, 5 мл лед. CH_3COOH и 50 мл воды кипятят до растворения осадка, выход **VIв** 96%, т. пл. 206—207° (разл., из сп.). 20 г **Iг** в 300 мл CH_3OH с 25 мл лед. CH_3COOH и 50 мл **V** кипятят 20 мин., выход **VIг** 19,5%, т. пл. 190—192° (разл., из воды). 3,4 г **VIa** и 0,4 г NaOH кипятят в 40 мл CH_3OH 30 мин., абс. эфиром высаживают 2,5 г Na-соли **VIIa**, растворяют ее в 50 мл воды и избытком CH_3COOH выделяют **VIIa**, выход 68%, т. пл. 216—218° (из воды). 60 г **VIIa** и 30 г CH_3J нагревают в 500 мл CH_3OH (автоклав, 140—145°, 2 часа), охлаждают (снег + соль), осадок кипятят с 500 мл воды, нерастворимый осадок — **IX**, выход 20 г, т. пл. 335—340° (разл., из $HCON(CH_3)_2$); водн. фильтрат упаривают до 100 мл, выход **VIII** 24%, т. пл. 251—253° (разл., из воды). Аналогично **VIIa** и **VIб** получают **VIIб**, выход 70%, т. пл. 310—312° (разл., из лед. CH_3COOH), и из **VIв** выделяют **VIIв**, выход 86%, т. пл. 290—292° (разл., из воды.) 3,2 г **VIг** и 0,4 г NaOH в 50 мл абс. спирта кипятят 30 мин, выпавшую Na-соль растворяют в 50 мл горячей 1 н. HCl и выделяют **VIIг**, выход 47%, т. пл. 267—270 (разл., из сп.). К кипящему р-ру 12 г **VIIa** в 250 мл воды, содержащей 5 мл конц. HCl, добавляют 3 г $NaNO_2$ в 10 мл воды, выход **Xa** 68%, т. пл. 248—249° (разл., из 50%-ного сп.). При обработке кипящего р-ра 2,8 г **VIIб**, 0,7 г $NaNO_2$ и 0,5 г NaOH в 40 мл воды 5 мл конц. HCl выделяют **Xб**, выход 99%, т. пл. 310 (разл.). Аналогично из **VIIв** получают **Xв**, выход колич., т. пл. 285—287° (разл.). Р-р 8,1 г **Xa** в 255 мл CH_3OH гидрируют над 1,53 г 10%-ного Pd/C (1,46 моля H_2 40 мин.), фильтрат подкисляют спирт. HCl и эфиром выделяют дихлоргидрат **XIa**, выход 72%, т. пл. 272—274° (разл.). К суспензии 20 г **Xa** в 250 мл кипящей воды постепенно добавляют 50 г $Na_2S_2O_6$, желтый профильтрованный р-р оставляют на ночь и отделяют моно-Na-соль **XIa**, выход 44%, т. пл. 224—225° (из воды). При добавлении 5 г $Na_2S_2O_6$ к суспензии 3 г **Xб** в 100 мл горячей воды выделяют **XIб**, выход 83%, т. пл. 330° (из воды); аналогично из **Xв** получают **XIв**, т. пл. 245° (разл.). Смесь 6 г **XIa** в 50 мл воды и 40 мл 10%-ного р-ра NaBrO встряхивают 1 час, подкисляют разб. HCl до pH 5 и выделяют **XII**, выход 67%, т. пл. 298° (разл., из диметилформамида, осаждают эф). К р-ру 10 г **Ia** в 10 мл воды, подкисленному 1 экв 1 н. HCl, добавляют 200 мл 10%-ного р-ра $FeCl_3$ и спустя 30 мин. р-р извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают досуха, остаток (7,5 г) в виде 3%-ного р-ра в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают $CHCl_3$, выделяя

2,5 *г* **IV**, т. пл. 183—184° (из сп.), и 3,5 *г* красного кристаллич. в-ва, т. пл. 218—220°, предположительно 8,8′-дикофенил (**XIII**). При аналогичной обработке 10 *г* **Ia** в 100 *мл* воды + 1 *экв* 1 н. H_2SO_4 р-ром 50 *г* $NH_4Fe(SO_4)_2$ в 150 *мл* воды выделяют 4,5 *г* **III**, т. пл 223—225°, и 1,5 *г* **XIII**. С. Гурвич

925. О конденсации метиллаллоксана с *о*-фенилендиамином. Пфлейдерер (Über die Kondensation von Methylalloxan mit *o*-Phenylendiamin. Pfleiderer Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1148—1151 (нем.)

При конденсации *о*-фенилендиамина (**I**) с метилаллоксаном (**II**) в кислой среде образуется смесь 1- и 3-метилаллоксазинов (**III** и **IV** соответственно), которую не удалось разделить хроматографией на бумаге. Состав продукта р-ции (ПР) выяснен независимым синтезом **III** и **IV** и сличением их УФ-спектров со спектром ПР (приведены данные). Р-ция **I** с **II** в нейтр. среде (кипячение 15 мин. в воде) ведет к метиламиду 3-оксихиноксалинкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 298° (из воды). Р-р 3 *г* хлоргидрата **I** в 30 *мл* воды кипятят 15 мин. с 3,2 *г* **II** в 30 *мл* воды. Выход ПР 3,1 *г*, т. пл. 330°. 10 *г* метилового эфира 3-метиламинохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**V** — к-та) переводят в амид **V** (**VI**) в автоклаве (80°, 4 часа) со 150 *мл* насыщ. при 0° спирт. NH_3, выход 8,5 *г*, т. пл. 204° (из сп.) 3 *г* **VI** кипятят 26 час. при размешивании со 100 *мл* $ClCOOC_2H_5$, р-р обесцвечивают углем и упаривают под вакуумом. Выход 3-(карбэтоксиметиламино)-2-цианхинолина (**VII**) 1,2 *г*, т. пл. 85° (из водн. сп.). Кипятят 1 час р-р 0,8 *г* **VII** в 20 *мл* CH_3OH с р-ром CH_3ONa (0,5 *г* Na и 20 *мл* CH_3OH). Отфильтрованную Na-соль **III** (0,75 *г*) подкисляют в 40 *мл* теплой воды 2 н. H_2SO_4. Выход **III** 0,6 *г*, т. пл. 356—358° (из лед. CH_3COOH). Нагревают 3 часа в автоклаве при 120° 2,6 *г* метилового эфира 3-аминохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**VIII** — к-та) с 50 *мл* насыщ. при 0° спирт. CH_3NH_2. Выход метиламида **VIII** (**IX**) 1,8 *г*, т. пл. 175—178° (из CH_3OH). Кипятят 24 часа 1,8 *г* **IX** с 50 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и упаривают досуха. Выход метиламида 3-N-карбэтокси- **VIII** (**X**) 1,5 *г*, т. пл. 167° (из сп.). Кипятят 45 мин. 0,5 *г* **X** с C_2H_5ONa (0,5 *г* Na и 40 *мл* сп.), осадок подкисляют в горячей воде 2 н. H_2SO_4. Выход **IV** 0,3 *г*, т. пл. 343—344° (из лед. CH_3COOH). При метилировании CH_3J в ацетоне в присутствии K_2CO_3 (кипячение 24 часа) **III** и **IV** дают 1,3-диметилаллоксазин, т. пл. 242° (из ацетона). Аналогичное этилирование **III** и **IV** C_2H_5J ведет соответственно к 1-метил-3-этил-(**XI**) и 1-этил-3-метилаллоксазину (**XII**), т. пл. 219 и 204° (из водн. ацетона). Сходным образом из аллоксазина получен 1,3-диэтилаллоксазин (**XIII**), т. пл. 157° (из водн. ацетона); этилирование посредством $(C_2H_5)_2SO_4$ не удалось. **XI** и **XII** расщепляются при кипячении с 0,5 н. NaOH (15—30 мин.) соответственно до этиламида **V**, т. пл. 121° (из водн. сп), и метиламида 3-этиламинохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**XIV** — к-та), т. пл. 148° (из водн. сп.). Из **XIII** аналогично (в 1 н. NaOH) образуется этиламид **XIV**, т. пл. 128° (из водн. сп.). А. Точилкин

926. Ингибиторы метаболизма. I. 6,7-диметил-9-формилметилизоаллоксазин, 6,7-диметил-9-(2′-оксиэтил)-изоаллоксазин и их производные. Фолл, Питеринг (Metabolite inhibitors. I. 6,7-dimethyl-9-formylmethylisoalloxazine, 6,7-dimethyl-9-(2′-hydroxyethyl)-isoalloxazine and derivatives. Fall Harry H., Petering Harold G), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 377—380 (англ.)

В целях изучения метаболизма и определения химиотерапевтич. свойств приготовлены биологически активные антагонисты рибофлавина (**I**): 6,7-диметил-9-формилметилизоаллоксазин (**II**), 6,7-диметил-9-(2′-оксиэтил)-изоаллоксазин (**III**) и 6,7-диметил-9-(2′-ацетоксиэтил)-изоаллоксазин (**IV**), а также производные **II** и **III**. **II** и 9-(тиосемикарбазон) **II** (**V**) являются риверсивными антагонистами **I** (на крысах), а **III** и **IV** — мощными антагонистами **I** в росте крыс и против *L. casei* и обладают антигрибковой, -бактериальной, -паразитич. и -опухолевой (против Murphy-Sturm лимфосаркомы у крыс) активностью. **III** и **IV** вследствие большой стабильности сравнительно с **I** более пригодны как стандарты при колич. измерениях флюоресценции в биохим. исследованиях. УФ-спектры показали, что природа 9-боковой цепи не сказывается на электронном состоянии 6,7-диметилизоаллоксазинового ядра. Для аналитич. целей предлагается определение чисел омыления **III** и **IV** щел. гидролизом, который протекает количественно. К суспензии 5,7 *г* **I** в 150 *мл* 2 н. H_2SO_4 при ~0° без доступа света прибавляют 90 *мл* водн. р-ра (12,6 *г*) H_5JO_6, перемешивают 30 мин. и при 20° после полного растворения осадка добавлением Na_2CO_3 устанавливают pH 1,5 и осветляют углем, добавляют в р-р Na_2CO_3 до pH 3,8, получают 3,4 *г* гидрата **II**, т. пл. 270,5—271° (разл.); оксим, т. пл. 260—261° (разл.). В р-р 3,2 *г* **II** в 300 *мл* 50%-ной CH_3COOH, без доступа света добавляют 1,82 *г* тиосемикарбазида (**VI**) в 80 *мл* горячей воды и перемешивают 1 час, получают **V**, выход 96,4%, т. пл. 236,5—237° (разл.). Р-р 8 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ в 80 *мл* CH_3COOH, нагретый до 65°, прибавляют постепенно к холодному р-ру 2 *г* **I** в 80 *мл* 0,1 н. NaOH; через несколько минут приливают р-р 2 *г* **VI** в 10 *мл* горячей воды и получают **V**, выход 85,2; примесь Pb$<$0,43% и структура **V** подтверждены ИК-спектром. К холодному р-ру 30,2 *г* гидрата **II** в 1 *л* 0,1 н. NaOH (без доступа света) прибавляют 3,7 *г* борогидрида Na в 25 *мл* воды; перемешивают 2 часа при ~20°, охлаждают льдом и прибавляют лед. CH_3COOH до pH 4—4,5; получают **III**, выход 91%, т. пл. 300,5—301° (разл.). 25 *г* **III**, 900 *мл* пиридина и 46 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., фильтрат охлаждают 48 час. при 5°; выход **IV** 75,9%, т. пл. 230—232° (разл., из лед. CH_3COOH). Получены некоторые эфиры **III**. Функциональные группы **I**, **II**, **III**, **IV**, и **V** подтверждены ИК-спектрами. Приведены данные УФ-спектров этих в-в. П. Соков

927. Получение 1,2,3-триазола. Уайли, Хуссунг, Моффат (The preparation of 1,2,3-triazole. Woley Richard H., Hussung Karl F., Moffat James), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 190—192 (англ.)

Предложен новый удобный синтез 1,2,3-триазола (**I**), основанный на получении 1-бензил-1,2,3-триазолдикарбоновой-4,5 к-ты (**II**) из ацетилендикарбоновой к-ты (**III**) и бензилазида (**IV**) с последующим превращением ее в **I** через 1-бензил-1,2,3-триазол (**V**) или через 1,2,3-триазолдикарбоновую-4,5 к-ту (**VI**). К р-ру 0,65 моля **III** в 200 *мл* ацетона добавляют 0,9 моля **IV** в 40 *мл* ацетона, быстро нагревают до кипения (осторожно) и оставляют на 12 час., выход **II** 92,5%, т. пл. 183°. При нагревании **II** с последующей перегонкой в вакууме получают **V** с почти колич. выходом, т. кип. 160°/1 *мм*, 210°/20 *мм*, т. пл. 61° (из эф. при —20°). К р-ру 0,6 *г-атома* Na в 500 *мл* жидкого NH_3 медленно приливают 0,2 моля **II** в 100 *мл* NH_3 (в случае исчезновения голубой окраски до окончания приливания **II** добавляют еще 5 *г* Na), разлагают NH_4Cl, испаряют NH_3, остаток растворяют в воде, обрабатывают эфиром, подкисляют и выделяют моно-Na-соль **VI**, выход 55%; выход **VI** при восстановлении **II** над Pd/C (~70 *ат*, 150—200°, 1 час) только 10%. При восстановлении **V** Na в жидком NH_3, выход **I** $<$50%. 157,6 *г* **V** гидрируют над 1 *г* 50%-ного Pd/C при 175° и 80—27 *ат* 84 часа, смесь растворяют в эфире, фильтруют и разгоняют на колонке, выход **I**, считая на вошедший в р-цию **V**, 77%, т. кип. 208—210° (безопаснее перегонку вести в вакууме). С. Гурвич

928. Исследования в ряду дигидротриазинов. 1-арил-2,4-диамино-1,6-дигидро-6,6-диалкил-1,3,5-триазины. Б а м и (Studies in dihydrotriazines: 1-aryl-2:4-diamino-1:6-dihydro-6:6-dialkyl-1:3:5-triazines. B a m i H. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 12, C231—C236 (англ.)

Ряд 1-арил-2,4-диамино-1,6-дигидро-6,6-диалкил-1,3,5-триазинов (**Iа—м**) синтезирован взаимодействием арилбигуанидов [или хлоргидратов ариламинов + + дициандиамид (**II**)] с низшими кетонами. Другие кетоны, как, напр., метил-*н*-гексилкетон (**III**), в аналогичных условиях не дают **I**: из *n*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$, **II** и **III** получена N-*n*-хлорфенил-N′-гуанилмочевина (**IV**), образующаяся также при диазотировании *n*-хлорфенилбигуанида (**V**). Хлоргидрат *n*-нитрофенилбигуанида (**VI**) с кислым водн. ацетоном (**VII**), а также при диазотировании дает N-*n*-нитрофенил-N′-гуанилмочевину (**VIII**). **I** (особенно $R'=CH_3$) являются весьма активными против *P. gallinaceum* на цыплятах.

а $R=R'=CH_3$; **б** $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; **в** $R=OCH_3$, $R'=CH_3$; **г** $R=OCH_3$; $R'=C_2H_5$, **д** $R=OC_2H_5$, $R'=CH_3$; **е** $R=OC_2H_5$, $R'=C_2H_5$; **ж** $R=Cl$, $R'=CH_3$; **з** $R=Cl$, $R'=C_2H_5$; **и** $R=Br$, $R'=CH_3$; **к** $R=Br$, $R'=C_2H_5$; **л** $R=J$, $R'=CH_3$; **м** $R=J$, $R'=C_2H_5$

14,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (**IX**) и 8,5 *г* **II** кипятят в 100 *мл* **VII** 8 час., выход **Iа**·$HCl \cdot H_2O$ 17 *г*, т. пл. 185—186° (из воды). При кипячении 14,3 *г* **IX** и 8,5 *г* **II** в 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$ (10 час.) получают 19 *г* **Iб**·$HCl \cdot H_2O$, т. пл. 186°. Из 16 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (**X**) и 8,5 *г* **II** в 50 *мл* **VII** (кипячение 6 час.) получают 15 *г* **Iв**·$HCl \cdot H_2O$, т. пл. 215° (из воды); р-р 2 *г* *n*-анизилбигуанида в 1 *мл* HCl и 15 *мл* **VII** кипятят 8 час., половину р-рителя удаляют, р-р слабо подкисляют, выход **Iв**·р$HCl \cdot H_2O$ 1,5 *г*. При кипячении 12 час. 8 *г* **X** и 4,3 *г* **II** в 60 *мл* $CH_3COC_2H_5$ получают 7,6 *г* **Iг**·HCl, т. пл. 182°. ·7,3 *г* *n*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (**XI**) и 8,4 *г* **II** кипятят 6 час. в 400 *мл* **VII**, отгоняют 300 *мл* р-рителя, выход **Iд**·HCl 6 *г*, т. пл. 202° (из воды). Аналогично из 8,6 *г* **XI** и 4,2 *г* **II** в 250 *мл* $CH_3COC_2H_5$ (6 час.) получают 6 *г* **Iе**·HCl, т. пл. 197—198° (из воды). При кипячении 8 час. 2,1 *г* **V** и 1,5 *мл* HCl в 20 *мл* **VII** выделяют 1,5 *г* **Iж**·HCl, т. пл. 211—212° (из воды); последний получают также из 3,2 *г* *n*-$ClC_6H_4NH_2$ и 2,1 *г* **II** в 15 *мл* **VII** + +1,3 *мл* HCl (3 часа), выход 4 *г*·**Iз**·HCl выделяют при кипячении 8 час. 8,2 *г* *n*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и 4,3 *г* **II** в 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$, выход 7 *г*, т. пл. 208° (из воды). 20 *г* *n*-$BrC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и 8,5 *г* **II** кипятят 5 час. в 300 *мл* **VII**, отгоняют 150 *мл* **VII**, выход **Iи**·$HCl \cdot H_2O$ 20 *г*, т. пл. 202—203° (из воды); пикрат, т. пл. 195—196° (из сп.); **Iи**, т. пл. 135°. Р-р 2 *г* **Iи**·$HCl \cdot H_2O$ в 50 *мл* воды кипятят с 5 *мл* 20%-ного KOH 10 мин. и отфильтровывают 1,6 *г* 2-*n*-броманилино-4-амино-1,6-дигидро-6,6-диметил-1,3,5-триазина, т. пл. 137° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 216—217°. Из 2,6 *г* *n*-$BrC_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ и 1,05 *г* **II** в 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$ (кипячение 8 час.) получают 2 *г* **Iк**·HCl, т. пл. 205—206° (из воды); применяя меньшее кол-во кетона, выделяют хлоргидрат *n*-бромфенилбигуанида, т. пл. 251—252°. 2,5 *г* последнего кипятят в 15 *мл* $CH_3COC_2H_5$ + 1,5 *мл* HCl 5 час., выход **Iк**·HCl 1 *г*. 12,8 *n*-$JC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и 4,2 *г* **II** в 150 *мл* **VII** кипятят 10 час., выход **Iл** 14 *г*, т. пл. 202° (из воды). При кипячении (20 час.) 4 *г* хлоргидрата *n*-йодфенилбигуанида в 35 *мл* $CH_3COC_2H_5$ + 7 *мл* воды + +1,8 *мл* HCl с последующим упариванием выделяют 3 *г* **Iм**, т. разл. ~210°·4,8 *г* *n*-$ClC_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ и 2,5 *г* **II** кипятят 1 час в 10 *мл* воды, добавляют 5 *мл* **III**, 20 *мл* спирта и 1,5 *мл* HCl, кипятят 20 час. и выделяют **IV** в виде пикрата, т. пл. 255—257° (разл.; из водн. сп.). 2 *г* **VI** кипятят 20 час. в 40 *мл* **VII** + 40 *мл* воды + + 1 *мл* HCl, осадок растворяют в воде и, подщелачивая, выделяют **VIII**, выход 10 *г*, т. пл. 217° (из сп.). 3,4 *г* сульфаниламида (**XII**) и 1,6 *г* **II** кипятят 16 час. в 30 *мл* $CH_3COC_2H_5$ + 7 *мл* воды + 3 *мл* HCl, при упаривании р-ра выделяют 2 *г* хлоргидрата N-*n*-сульфонамидофенил-N′-гуанилмочевину, т. пл. 212° (из воды); последний получают также из хлоргидрата **XII** и **II** в воде или *n*-сульфонамидофенилбигуанида и $CH_3COC_2H_5$.

С. Гурвич

929. Некоторые производные 2,3-дифенил-5-аминоалкилтетразолия. I. Гадачек, Панек (Nĕkteré deriváty 2,3-difenyl-5-aminoalkyl-tetrazolia. I. H a d á č e k J a r o m í r, P á n e k K a r e l), Práce Brnĕnské základ. CSAV, 1955, **27**, № 11, 545—551 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Из фенилгидразона фталимидоацетальдегида (**I**) действием хлористого фенилдиазония (**II**) получен С-(фталимидометил)-N,N′-дифенилформазан (**III**). Изоамилнитрит (**IV**) окисляет **III** в хлористый 2,3-дифенил-5-(фталимидометил)-тетразолий (**V**). При омылении **V** в присутствии пикриновой к-ты (**VI**) образуется дипикрат 2,3-дифенил(аминометил)-тетразолия (**VII**). Тем же путем из фенилгидразона β-фталимидопропионового альдегида (**VIII**) получен дипикрат 2,3-дифенил-5-(β-аминоэтил)-тетразолия (**IX**). К р-ру 4 *г* **I**, т. пл. 163° (из CH_3COOH-сп.), в 80 *мл* CH_3OH и 20 *мл* пиридина при 0° приливают **II** (из 1,86 *г* хлоргидрата анилина), при стоянии выпадает 3,1 *г* **III**, т. пл. 202—203 (из пиридина). Так же из 4 *г* **VIII**, т. пл. 171° (из ксилола), получают 2,8 *г* С-(β-фталимидоэтил)-N,N′-дифенилформазана (**X**), т. пл. 192° (из пиридина). В смесь 1 *г* **III**, 70 *мл* $CHCl_3$ и 1 *мл* **IV** при 40° вводят HCl (газ) до обесцвечивания, оставляют на 1 час и разбавляют 400 *мл* эфира, выпадает 0,52 *г* **V**, т. пл. 247° (разл., из сп.). Так же из 1 *г* **X** получают 0,3 *г* хлористого 2,3-дифенил-5-(β-фталимидоэтил)-тетразолия (**XI**), т. пл. 241—242° (разл., из сп.). 500 *мг* **V** кипятят 2,5 часа с 10 *мл* конц. HCl, охлаждают, фильтрат упаривают, растворяют в 20 *мл* воды и после добавления насыщ. р-ра **VI** и CH_3COONa получают 0,42 *г* **VII**, т. пл. 196° (из сп.). Так же из 0,5 *г* **XI** получают 0,37 *г* **IX**, т. пл. 186°.

И. Котляревский

930. Синтез ***симм*****-диаминотетразина. Линь Чжао-хань, Либер, Хоруиц** (The synthesis of *sym*-diaminotetrazine. L i n C h a o-H a n, L i e b e r E u g e n e, H o r w i t z J e r o m e P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 427—430 (англ.)

При действии CH_2N_2 на 3,6-дикарбокси-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин (**I**), кроме ожидаемого диметилового эфира **I** (**II**), образуется 1-метил-3,6-дикарбометокси-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин (**III**). **II** при р-ции с избытком H_2NNH_2 дает дигидразид 1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразиндикарбоновой-3,6 к-ты (**IV**), который в смеси C_6H_6 и CH_3COOH подвергается перегруппировке Курциуса с образованием диазида 1,2,4,5-тетразиндикарбоновой-3,6 к-ты (**V**). Попытки превращения **V** в соответствующий уретан не увенчались успехом. При нагревании **V** в лед. CH_3COOH образуется сразу 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин (**VI**). Наличие двух аминогрупп в **VI** подтверждается образованием диацетильного производного (**VII**) и дитозильного производного (**VIII**). Факт содержания в **VI** 1,2,4,5-тетразинового цикла авторы подтверждают спектрами поглощения, так как $\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon_{макс}$ для **VI** и ряда родственных соединений соответствуют литературным данным для такого типа соединений (Miller E., Herrdegen L., J. prakt. Chem., 1921, **102**, 113). Появление второго максимума (смещенного в сторону коротких длин волн) можно, очевидно, объяснить равновесием таутомерных форм **VI**. (См. схему на следующей странице).

Причем смещение максимума в сторону коротких длин волн более резко выражено у **VII** и **VIII**, чем у **VI**, т. е. очевидно, у **VII** и **VIII** происходит перенос двух протонов, а у **VI** только одного. При действии HNO_2 на нитрат диаминогуанидина (**IX**) и последующем окислении (H_2O_2) образуется **VI**; последний также получается, если водн. р-р йодгидрата S-метилтиосемикарбазида (**X**) подщелачивают до pH 8 (выход 13%). Свойства **VI** подтверждают его принадлежность к 1,2,4,5-тетразиновой системе и отличаются от свойств в-ва, полученного ранее (Ponzio G., Gastaldi C., Gazz. chim. ital., 1914, 44, (1), 257, 277; 1915, 45, (I), 181), которому приписывалось строение **VI**. К холодному р-ру 0,4 моля CH_2N_2 в эфире постепенно прибавляют 0,14 моля **I**, нагревают несколько минут, получают **II**, выход 43%, т. пл. 168—170° (из воды); из маточного р-ра получают **III**, выход 50%, т. пл. 114—115° (из воды). К кипящему р-ру 150 ммолей 96%-ного H_2NNH_2 в 20 *мл* абс. спирта по каплям прибавляют теплый р-р 0,5 ммоля **II** в 30 *мл* абс. спирта, кипятят 16 час., получают **IV**, выход 90%, т. пл. 287—288° (разл.).

VI R = H; **VII** R = $COCH_3$; **VIII** R = $SO_2C_6H_4CH_3$

Суспензию 2,5 ммоля **IV** в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* C_6H_6 обрабатывают при охлаждении 1 *мл* конц. HCl и р-ром, 8,3 ммоля KNO_2 в воде, осадок (0,25 *г*) промывают лед. CH_3COOH, суспендируют в 125 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 2 часа при 100°, фильтруют, фильтрат упаривают досуха при 100° в токе воздуха, остаток обрабатывают водой, получают **VI**, выход 36%, не плавится ниже 300° (сублимация при 200—240°; из воды). Смесь 0,9 ммоля **VI** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., $(CH_3CO)_2O$ удаляют в вакууме, остаток растворяют в 30 *мл* $CH_3COOC_2H_5$, охлаждают, получают 10 *мг* моноацетильного производного **VI**, т. пл. 272—274°; из маточного р-ра получают 50 *мг* **VII**, т. пл. 156—158° (из сп.) Смесь 0,9 ммоля **VI**, 3,7 ммоля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 10 *мл* C_5H_5N кипятят 1 час, упаривают досуха в вакууме, прибавляют 10 *мл* 50%-ного спирта, получают 90 *мг* **VIII**, т. пл. 227—228° (из сп.). К р-ру 0,038 моля **IX** в 50 *мл* 1 н. HNO_3 прибавляют р-р 0,08 моля KNO_2 в 50 *мл* воды 6,5 часа, получают 0,25 *г* в-ва, которое растворяют в 20 *мл* 3%-ной H_2O_2, р-р выпаривают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4, остаток обрабатывают 10 *мл* воды, получают 75 *мг* **VI**. Г. Швехгеймер

931. 2,3-дигидробензо-(*f*)-1,4-оксатиепин и его производные. Кулька (2,3-dihydrobenso(*f*)-1,4-oxathiepin and derivatives. Kulka Marshall), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 9, 1442—1449 (англ.)

В процессе работы над получением аралкилмеркаптанов — промежуточных продуктов для инсектицидов, синтезированы производные нового гетероцикла — 2,3-дигидробензо-(*f*)-1,4-оксатиепина (**Iа — и**); последние получены взаимодействием 2-β-хлорэтоксибензилхлоридов (**IIа — и**) с $CS(NH_2)_2$ (**III**) с последующим щел. расщеплением образовавшихся производных хлористого S-(2-β-хлорэтоксибензил)-изотиурония (**IVа — и**) через S-(2-β-хлорэтоксибензил)-меркаптаны. При обработке **IV** конц. щел. р-ром в основном образуются полимеры. Установлено, что присутствие заместителей в **IV** в орто-положении к $ClCH_2CH_2O$-группе не препятствует циклизации в **I**. При окислении **Iа — и** получены соответствующие сульфоны (**Vа — и**). Необходимые в качестве исходных соединений **IIб — е** получены хлорэтилированием соответствующих фенолов действием $C_2H_4Cl_2$ (см. Harris, Stewart, Can. J. Research., 1949, **27**, 739) с последующим хлорметилированием образовавшихся 2-хлорэтилфениловых эфиров. Провести хлорметилирование 2,4,5-трихлорфенил-2-хлорэтилового эфира (**VI**) не удалось. **IIа** синтезирован хлорэтилированием *o*-HOC_6H_4CHO (**VII**), последующим превращением образовавшегося *o*-$ClCH_2CH_2OC_6H_4CHO$ (**VIII**) по Канниццаро в соответствующий бензиловый спирт (**IX**) и действием на **IX** $SOCl_2$.

Iа R = R′ = H; **б** R = Cl, R′ = H; **в** R = R′ = Cl; **г** R = CH_3, R′ = H; **д** R = *трет*-C_4H_9, R′ = H; **е** R = NO_2, R′ = H; **ж** R = *трет*-C_4H_9, R′ = Cl; **з** R = *трет*-C_4H_9, R′ = NO_2; **и** R = CH_3, R = *трет*-C_4H_9; **II** R″ = Cl; **IV** R″ = $SC(NH_2 \cdot HCl)=NH$

Смесь 100 *г* **VII**, 100 *мл* $C_2H_4Cl_2$, 50 *г* KOH и 100 *мл* воды кипятят 5 дней и получают **VIII**, выход 40%, т. кип. 163—164°/12 *мм*, т. пл. 38—39° (из бзл.). К р-ру 20 *г* **VIII** в 100 *мл* спирта и 40 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O прибавляют по каплям при 35—40° 50 *мл* 50%-ного р-ра KOH, нагревают 2 часа при 40°, отгоняют часть спирта в вакууме, остаток извлекают эфиром и получают **IX**, выход 85%, т. кип. 166—167°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,550. К р-ру 12 *г* **IX** в 50 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют постепенно при т-ре ⩽35° 10 *г* $SOCl_2$, оставляют на 5 час. при ~20°, частично упаривают в вакууме без нагревания и получают в остатке р-р **IIа**, который применяют без выделения. Смесь 100 *г* *n*-толил-2-хлорэтилового эфира (**X**), 150 *мл* $C_2H_4Cl_2$, 300 *мл* конц. HCl, 15 *мл* воды, 22 *г* параформальдегида (**XI**) нагревают 24 часа при 55—60° и получают **IIг**, выход 88%, т. кип. 158—160°/12 *мм*, т. пл. 25—27°. Аналогично получают **IIд**, выход 50%, т. кип. 170—173°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,533. К смеси 25 *г* **XI**, 150 *г* $ZnCl_2$ и 400 *мл* CH_3HOOH, насыщ. HCl, прибавляют 100 *г* 2,4-дихлорфенил-2-хлорэтилового эфира, р-р нагревают при 90—95° 4 дня, частично упаривают в вакууме, остаток обрабатывают разб. HCl, извлекают C_6H_6 и получают **IIв**, выход 18 *г* (неочищ.), т. кип. 175—185°/12 *мм*. Аналогично из *n*-нитрофенил-2-хлорэтилового эфира получают **IIе**, выход (неочищ.) 35%, т. кип. 170—175°/1 *мм*. Р-р 71 *г* *n*-*трет*-бутилфенил-2-хлорэтилового эфира и 35 *г* CH_3COONa в 200 *мл* CH_3COOH насыщают 24 *г* Cl_2 при 35—40°, оставляют на 15 мин. при ~20°, выливают в воду, извлекают C_6H_6 и получают 2-хлор-4-*трет*-бутилфенил-2-хлорэтиловый эфир (**XII**), выход 75%, т. кип. 160—163°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,532. Аналогично **IIв** из 44 *г* **XII**, 10 *г* **XI**, 30 *г* $ZnCl_2$ в 250 *мл* CH_3COOH получают **IIж**, выход 60%, т. кип. 180—185°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,539. 12 *г* **IIд** в р-ре 25 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нитруют 4 *мл* дымящей HNO_3 (25—30°) и получают **IIз**, выход 70%, т. пл. 77—78° (из CH_3OH). К р-ру 150 *г* **X** в 400 *мл* *трет*-C_4H_9Cl при охлаждении в три приема прибавляют 3 *г* $AlCl_3$, кипятят 3 часа, получают 2-*трет*-бутил-4-метилфенил-2-хлорэтиловый эфир (**XIII**), выход 30%, т. кип. 140—160°/13 *мм*, т. пл. 35—37° (из CH_3OH). Смесь 30 *г* **XIII**, 6 *г* **XI** и 150 *мл* CH_3COOH насыщают HCl, нагревают 18 час. при 78—80°, отгоняют в вакууме бо́льшую часть р-рителя, остаток обрабатывают водой, извлекают C_6H_6 и получают **IIи**, выход 60%, т. кип. 172—177°/13 *мм*, n_D^{20} 1,534. **VI** (т. пл. 52—53°) получен из 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OH$ и $C_2H_4Cl_2$ с выходом 72%, а 2-ацетил-4-метилфенил-2-хлорэтиловый эфир (т. пл. 61—62°) из 2-окси-5-метилацетофенона и $C_2H_4Cl_2$ с выходом 10%. К р-ру 20 *г* **IIа** в 50 *мл* спирта прибавляют ~20%-ный избыток **III**, кипятят 3 часа, отгоняют спирт в вакууме, остаток обрабатывают горячей водой, извлекают C_6H_6 и по охлаждении из водн. слоя получают **IVа**. Аналогично получены **IV** (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. °С): **IVб**, 75, 169—170; **IVв** (не очищался); **IVг**, 82, 180—181; **IVд**, 69, 199—200; **IVе**, 80, 158—159; **IVж**, 79, 194—195; **IVз**, 90, 190—191; **IVи** (не очищался). Р-р 30 *г* **IVа** в смеси 50 *мл* спирта и 100 *мл* воды прибав-

ляют при ~100° в течение 1,5 часа к р-ру 20 *г* NaOH в 1 *л* воды, нагревают еще 1 час, извлекают C_6H_6 и получают Iа, выход 47%, т. кип. 130°/13 *мм*, т. пл. 35—36° (из CH_3OH). Аналогично получены I (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °С/13 *мм*, т. пл. в °С, из CH_3OH): Iб, 80, 160—162, 70—71; Iв, 10, ~180, 114—115; Iг, 90, 146—147, 45—46; Iд, 94, 170, 53—54; Iе, 84, —, 124—125; Iж, 80, 185—190, —; Iз, 86, —, 81—82; Iи, 53, 175—180, 61—62. К-ру 1 *г* Iа в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют 3 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, нагревают при ~100° 1 час, разбавляют горячей водой и получают Vа, т. пл. 165—166°. Аналогично получают V (перечисляются в-во, т. пл. в °С): Vб, 194—195; Vв, 209—210; Vг, 175—176; Vд, 184—185; Vе, 185—186; Vж, 158—159; Vз, 187—188; Vи, 189—190. В. Зарецкий

932. **Оксазолпиридины и оксазолхинолины. I. 2'-алкил- и 2'-арилпроизводные оксазол-(4',5'-3,4)-пиридина и оксазол-(4',5'-3,4)-хинолина. Фрейзер, Титтенсор** (Oxazolopyridines and oxazoloquinolines. Part I. 2'-alkyl and 2'-aryl derivatives of oxazolo (4': 5'-3 : 4)pyridine and oxazolo(4' : 5'-3 : 4)quinoline. Fraser James, Tittensor E.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1781—1784 (англ.)

Нагреванием 3-амино-4-оксипиридина (I) или 3-амино-4-оксихинолина (II) с ангидридами к-т получены 2'-алкил(арил)-оксазол-(4',5'-3,4)-пиридины (III) и -хинолины (IV) соответственно. Метод не применим для получения незамещ. III и IV, так как формильные производные I и II не циклизуются. 2'-метил-III быстро на холоду гидролизуется 1 н. HCl в 3-ацетамидо-пиридон-4, конденсируется с C_6H_5CHO, образуя стирильное производное, его CH_3-группа устойчива к действию SeO_2 и N-бромсукцинимида. 3 *г* 4-окси-3-нитрохинолина в 100 *мл* CH_3OH гидрируют в присутствии 1 *г* 10%-ного Pd/C и фильтрат упаривают в вакууме в атмосфере N_2, получают 2,4 *г* II. Аналогично из 10 *г* 4-окси-3-нитропиридина получают 7,4 *г* I; моноацетильное производное, т. пл. 213—214° (из водн. ацетона). Смесь 0,04 моля I и 0,2—0,3 моля ангидрида алифатич. к-ты кипятят 24 часа, охлаждают, размешивают с 300 *мл* ледяной воды, р-р подщелачивают NaOH, 2'-алкил-III извлекают C_6H_6 и кристаллизуют из петр. эфира. Смесь 0,01 моля I и 0,03 моля ангидрида ароматич. к-ты быстро нагревают до 300°, выдерживают 15 мин., плав растворяют в C_6H_6, экстрагируют охлажд. 2 н. HCl и действием NaOH выделяют 2'-арил-III, которое кристаллизуют из ацетона. Получены следующие III (перечисляются алкил или арил, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. йодметилата в °С, из абс. сп.): CH_3, 27, 57,5—59, 147—148 (из сп.-эф); C_2H_5, 32, 46—47, 146—147 (из сп.-эф); *н*-C_3H_7 42, 72,5—73,5, 94—96,5 (из сп.-эф); пикрат, т. пл. 130—131°; C_6H_5, 45, 123,5—124,5, 279—280; *n*-$CH_3C_6H_4$, 57, 179,5—180, 226—227,5; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 53, 177—178, 234—235,5, пикрат, т. пл. 251—252°; *n*-ClC_6H_4, 32, 157—158, 267,5—268,5. Аналогично получены следующие IV: CH_3, 75, 90—91, 252,5—253,5; C_2H_5, 72, 72,5—73,5, 216—217; *н*-C_3H_7, 45, 69—70, 193—194; C_6H_5, 63, 168—169, 260—261 (из разб. сп.); *n*-$CH_3C_6H_4$, 42, 216—218, 238—240 (из разб. сп.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 40, 188—189, 251—252 (из разб. сп.); *n*-ClC_6H_4, 86, 219,5—220,5, 250—251 (из разб. сп.). Из 0,5 *г* 2'-метил-III, 3 *г* C_6H_5CHO и 0,3 *г* $ZnCl_2$ (170°, 5 час.) получают 0,06 *г* 2'-стирил-III, т. пл. 122—123° (из водн. ацетона). К р-ру 10 *г* 4-окси-2,8-диметилхинолина в 100 *мл* 5н. NaOH + 20 *мл* воды при т-ре < 5° медленно прибавляют р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 6 *г* анилина), добавляют охлажд. 5 н. HCl до нейтр. р-ции, осадок нагревают (~100°, 2 часа) с 200 *мл* конц. HCl и 26 *г* $SnCl_2$ и выделяют 7 *г* хлоргидрата 3-амино-4-окси-2,8-диметилхинолина (V); ацетильное производное, т. пл. 313,5—314° (из водн. сп.). Смесь 1,89 *г* V, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,2 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 4 часа и аналогично 2'-алкилIV выделяют 1,6 *г* 2',2,8-триметил-IV, т. пл. 83—84°. Б. Дубинин

933. **Химия сиднонов. I. Эрл** (Chemistry of the sydnones. I. Earl J. C.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 4, 346—348 (англ.)

При восстановлении 3-фенилсиднона (I) Zn и разб. CH_3COOH в результате асимметрич. присоединения H_2 (так же как и при каталитич. восстановлении (см. Baker и др., J. Chem. Soc., 1949, 307) получается NH_4-соль анилиноуксусной к-ты. Предварительный разрыв лактонного кольца с образованием N-нитрозоанилиноуксусной (II) и из нее фенилгидразиноуксусной (III) к-т отсутствует, так как при восстановлении II и III в условиях, приведенных для I (0,2 *г* I, 2 *мл* лед. CH_3COOH, 30 *мл* воды, 0,5 *г* Zn-пыли, кипячение 15 мин. получено 90,2% NH_3), образуется лишь 31% и 24,6% NH_3 соответственно. Асимметрич. присоединение H_2, присущее координационной связи =N→O (напр., у азоксибензола, образующего азобензол), подтверждено восстановлением N-фенилового эфира оксима бензальдегида $C_6H_5N(=CHC_6H_5)\rightarrow O$ (IV), образующего дианилинодибензил $C_6H_5NHCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NHC_6H_5$ (V), тождественный с получаемым из бензилиденанилина. Наряду с V получается некоторое кол-во анилина (VI) и бензальдегида (VII). На основе сходства иминогруппы с O допускается наличие в I групп =N→N —. Из двух структур, возможных для сиднонов RN=C(R')C(O)ON (*А*) или RN⁺=NOC(O⁻)=C(R') (*Б*), более вероятна *А*, которой соответствует плохая растворимость в-в в воде и слабая окраска, что противоречит бетаиновой структуре *Б*, включающей азогруппу. 1 *г* IV, 5 *мл* лед. CH_3COOH, 40 *мл* воды, 1 *г* Zn-пыли кипятят 15 мин.; прибавляют 50 *мл* воды, с которой отгоняют VII. Остаток охлаждают, фильтруют и осадок извлекают горячим спиртом; из экстракта высаживают водой V, выход 0,43 *г*. Из водн. фильтрата от Zn подщелачиванием выделяют VI. П. Соков

934. **Метокси- и оксистирилгетероциклы. Гилман, Таул, Ингем** (Methoxy- and hydroxystyryl heterocycles. Gilman Henry, Towle J. Lewis, Ingham Robert K), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 595—596 (англ.)

Для исследования антисептич. и трипаноцидной активности в-в конденсацией ароматич. альдегидов с CH_3-группой гетероциклов синтезированы метоксистирилпроизводные бензтиазола (I), хиноксалина (II), хинолина (III) и пиридина (IV). Некоторые I и III деметилированы в соответствующие оксисоединения. Смесь 2-метил I, анисового альдегида и $(CH_3CO)_2O$ (по 0,1 моля) кипятят 24 часа в атмосфере N_2, охлаждают, массу растирают с 50%-ным спиртом и промывают 80%-ным спиртом, выход 2-*n*-метоксистирил-I (Iа) 58%, т. пл. 142—144° (из сп.) Аналогично получены следующие I и III (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С): 2-(2', 3'-диметоксистирил)-I, 88, 90—91 (из разб. CH_3OH); 2-(3', 4'-диметоксистирил)-I, 67, 150—151 (из сп.); 2,6-ди-(2', 3'-диметоксистирил)-IV, 50, 140—141 (из бзл.-петр. эф); 2,2-ди-(3'-метокси-4'-оксистирил)-IV, 39,5, 173—175 (из сп.); 2,3-ди-(*n*-метоксистирил)-II, 71, 163—164 (из бзл.); 2,3-ди-(3', 4'-диметоксистирил)-II, 64, 196—197 (из бзл.-петр. эф); 2-(*n*-метоксистирил)-6-метокси-III, 76, 162—163 (из бзл.-петр. эф); 2-(3', 4'-диметоксистирил)-6-метокси-III, 75, 137—138 (из сп.); 2-(2', 3'-диметоксистирил)-4-окси-6-метокси-III, 60, 278—280 (из 2-метоксиэтанола). Р-р 7,5 *г* Iа в 200 *мл* смеси 47%-ной HJ и лед. CH_3COOH (1 : 1) кипятят 24 часа, разбавляют водой, подщелачивают NH_4OH и отфильтровывают 2-*n*-оксистирил-I, который переосаждают CH_3COOH из 5%-ного р-ра NaOH

выход 84,5% т. пл. 212—213° (из сп.). Аналогично получены (перечисляются в-во, выход в %, т. разл. в °С): 2-(2′,3′-диоксистирил-I, 52, 185—190 (из CH_3COOH + +вода); 2-(3′, 4′-диоксистирил)-I, 62, 220—230 (из CH_3COOH + вода); 2-(*n*-оксистирил)-6-окси-III, 58, 270—275. Б. Дубинин

935. **Тиазолы. Сообщение XXVII. Изучение тиазолил-2-гидразонов. Бейер, Бишофф, Вольтер** (Über Thiazole. XXVII. Mitteilung: Zur Kenntnis der Thiazolyl-(2)-hydrazone. Beyer Hans, Bischoff Christian, Wolter Gerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1095—1099 (нем.)

В связи с прежней работой (см. сообщение XII, Chem. Ber., 1952, 85, 1122) тремя различными методами приготовлены тиазолил-2-гидразоны: 4-нитро-(I), 4-карбокси -(II), 4-метоксибензальдегида (III), бензальацетон и аллоксана общей ф-лы SC(R′) = C(R) N = =CNHN = R″(IV). Метод А. 0,01 моля I и 0,01 моля 4-фенилтиазолил-2-гидразина в 100 *мл* спирта кипятят 15 мин., при охлаждении получают соответствующий IV, который перекристаллизовывают из пиридина и промывают водой и спиртом. Метод Б. 0,01 моля диэтаноламмониевой соли тиосемикарбазона-II в 15 *мл* воды смешивают с р-ром 0,01 моля хлорацетона в 10 *мл* спирта, для окончания р-ции кипятят 10 мин., осадок IV очищают, как в методе А (CH_3OH вместо спирта.) Метод В. Тиосемикарбазон хлорацетальдегида и III (по 0,01 моля) в 75 *мл* спирта кипятят 15 мин., по охлаждении смешивают с р-ром CH_3COONa и выделившийся IV кристаллизуют из ацетона; или I и хлоргидрат 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазина (по 0,01 моля) кипятят 15 мин. в 30 *мл* 50%-ного спирта (РЖХим, 1955, 55154), добавляют р-р CH_3COONa и IV перекристаллизовывают из пиридина. Получены следующие IV, у которых R = R′=H (перечисляются R″, метод, выход в %, т. разл. в °С и т. пл. в °С моноацетильного производного): *n*-$O_2NC_6H_4$-CH=, В, 96, 252,—; *n*-$HOOCC_6H_4CH$=,В, 79,—,—; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$=, В,70, 206,—; C_6H_5=CH=CH(CH_3)C=, В, 68, т. пл. 184°, 135; CONHCONHCOC=(Z), Б, 71, 150,—. Получены IV, у которых R=CH_3, R′ = H: *n*-$O_2NC_6H_4CH$=, В, 81, 249—250, 179; *n*-$HOOCC_6H_4CH$=, Б, 89, 282, 182; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$=,В, 68, 181, — ; C_6H_5CH=CH(CH_3)C=, В, 79, 160, —;Z, А, 83, 350,—. Получены IV, у которых R′=C_6H_5, R′=H: *n*-$O_2NC_6H_4$-CH=, А, 98, 252, 216; *n*-$HOOCC_6H_4CH$=, Б, 86, 296, 236; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$=, А, 84, 191, 141; C_6H_5CH= =CH(CH_3) C=, А, 86,195, —; Z(IVa)A, 82, 340—343,—. Получены IV, у которых R=R′=C_6H_5: *n*-$O_2NC_6H_4CH$=, Б, 71, 252—253, 184: *n*-$HOOCC_6H_4CH$=, Б, 96, 307, 147; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$=, Б, 67, 251, 135; C_6H_5CH=CH(CH_3)C=, Б,93, 167,—; Z,A, 67, 330—332,—. Получены IV, у которых R=CH_3, R′=$COOC_2H_5$: *n*-$O_2NC_6H_4CH$= ,A,93,244 216; *n*-$HOOCC_6H_4CH$=,А, 93, т.пл.330,218; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$=, А,85, т. пл. 187°, 131; C_6H_5CH=CH(CH_3)C=, А, 98, т. пл. 173, 132; Z, А, 92, т. пл. 320—323,—. Из 3,15 *г* IVa, 8 *г* NaOH, 15 *мл* воды и 2,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (100°, 2 часа) получают диметильное производное IVa, выход 84%, т. пл. 328° (разл.; из сп.). Смешивают горячие р-ры 0,01 моля моногидрата аллоксана в 3 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* воды с 0,01 моля тиосемикарбазида в 20 *мл* воды. Через 45 мин. отсасывают тиосемикарбазон аллоксана (V), выход 96%, т. разл.>350° (из сп. в приборе Сокслета), который с р-ром NaOH и $(CH_3)_2SO_4$ (по 0,03 моля) дает триметильное производное, выход 35%, т. пл. 269° (разл., из разб. сп.). Вероятно, третья CH_3-группа образует CH_3S-производное таутомерной формы V. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1956, 50787. Б. Дубинин

936. **Тиазолы. Сообщение XXVIII. Дитиазолил-(2,2′)-амины и их нитропродукты. Бейер, Берг** (Über Thiazole. XXVIII. Mitteilung: Über Dithiazolyl-(2,2′)-amine und deren Nitrierungsprodukte. Beyer Hans, Berg Cerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1602—1614 (нем.)

Дитиазолил (2,2′)-амины $(SCR'{=}CRN{=}C{-})_2NH$(I) синтезированы сплавлением эквивалентных кол-в замещ. 2-аминотиазолов (II) с хлор (или бром) гидратами II или конденсацией $NH_2CSNHCSNH_2$ (III) с галоидкетонами (ГК). Незамещ. I получен из III и α,β-дихлордиэтилового эфира (IV) или лучше III и $ClCH_2CHO$. При конденсации 1 моля III с 2 молями IV или $ClCH_2COCH_3$ получают наряду с I тиазолил-(2)-тиомочевины SCH = =CRN = $CNHCSNH_2$ (V), где R = H (Va) и R = CH_3 (Vб) соответственно, которые при дальнейшей конденсации с ГК позволяют синтезировать I, содержащие различные заместители в тиазольных кольцах. Незамещ. в положениях 5,5′ I при нитровании переходят в соответствующие 5,5′-динитропроизводные. Методом сплавления получены (обработка сплава горячей водой) следующие I (перечисляются исходный II, т-ра в °С, время нагревания в мин., R и R′, выход в %, т. пл. в °С): хлоргидрат 4-метил-II, 200, 30, CH_3, H (Ia) (очистка кристаллизацией из 2н. HCl и выделение CH_3COONa), 30, 153—154 (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 276—278° (разл., из 2н. HCl); бромгидрат 4-фенил II, 200, 60, C_6H_5, H (Iб), 85, 219—221 (растирание с бзл.; из ацетона), N-ацетильное производное (АП), т. пл. 138° (из сп.), N-бензоильное производное, т. пл. 165—167° (из сп.), нитрозамин (действием $NaNO_2$ в лед. CH_3COOH, 2—3 часа на холоду), выход 72%, т. пл. 228—229° (разл., из сп.), сольват нитрозамина (из пиридина, >200° теряет р-ритель); хлоргидрат 4,5-диметил-II, 220, 15, CH_3, CH_3 (Iв), 53, 215—216 (из сп.); бромгидрат 4,5-дифенил-II, 230, 30, C_6H_5, C_6H_5(Iг), 70, 208—209 (из *н*-C_4H_9OH-CH_3OH); АП, т. пл. 213—215°. Из III и ГК кипячением в спирте получены следующие I (перечисляются I, кол-ва III и ГК в молях, время р-ции в мин., выход в %): Ia, 0,04, 0,12 (хлорацетон), 120, 70; Iб, 0,02, 0,04 (бромацетофенон), смешение теплых р-ров, 93; Iв, 0,01, 0,02 (3-бромбутанон-2), 30 (кристаллизуется бромгидрат), 78; Iг, 0,01,0,02 (дезилхлорид), 60, 62. 0,05 моля III и 0,1 моля $ClCH_2CHO$ в 30 *мл* спирта кипятят 1 час, добавлением эфира получают I(R= R′ = H) (Iд) в виде хлоргидрата, т. пл. 214° (из 2н. HCl); Iд, выход 75%, т. пл. 215°, АП, т. пл. 121—122°. Из 4,5 *г* III и 11 *г* IV в 80 *мл* 60%-ного спирта (1 час) выход Iд 64%. 1,7 *г* Vб и 2 *г* $C_6H_5COCH_2Br$ в 50 *мл* спирта (1 час) дают 4-метил-4′-фенилдитиазолил- (2,2′)-амин, выход 90%, т. пл. 245° (из диоксана). Из 0,02 моля III и 0,04 моля *м*-$O_2NC_6H_4COCH_2Br$ (100 *мл* сп. 1 час, осадок растворяют в пиридине) получают I (R = $O_2NC_6H_4$, R′ = H)(Ie), выход 85%, т. пл. 252—253° (из этилацетата); АП, т. пл. 296—298° (разл., из разб. пиридина). Из 4,5 *г* III и 9,6 *г* IV (50 *мл* сп. 1 час) получают хлоргидрат Va, выход 29,2%, т. пл. 203—204° (разл., из конц. HCl); из маточного р-ра выделяют 3,5 *г* хлоргидрата Iд. 5,4 *г* III и 7,4 *г* $ClCH_2COCH_3$ нагревают при ~100° 1 час, получают смесь хлоргидратов Vб и Ia. Из спирта сначала кристаллизуется хлоргидрат Vб, который разлагают CH_3COONa, выход Vб 51,5%, т. пл. 174—175° (из сп.). Р-р 0,01 моля Ia (или Iд) в 25 *мл* конц. H_2SO_4 при—5° прибавляют по каплям к смеси 2 *мл* конц. HNO_3 и 10 *мл* конц. H_2SO_4, через 2 часа выливают на лед, выход 5,5′-динитро-Ia 85%, т. разл. 233° (из сп.); выход 5,5′-динитро-Iд 80%, т. пл. 225—226° (разл., из диоксана). К кипящему р-ру 3,6 *г* Iб в 150 *мл* ацетона прибавляют по каплям 10 *мл* смеси равных частей конц. H_2SO_4 и конц. HNO_3, получают 5,5′-динитро-Iб, выход 86%, т. пл. 229—231°

(разл., из сп.); пиридинсольват (из пиридина) устойчив до 200°; к горячему р-ру 4,25 *г* 5,5′-динитро-Iб в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют Zn-пыль, 30 мин. кипятят и фильтрат выливают в воду, получают пентаацетильное производное I ($R = C_6H_5$, $R' = NH_2$), т. пл. 208—209° (из лед. CH_3COOH и бзл.). Строение 5,5′-динитро-Iб и Iе доказано выделением при окислении (нагревание с конц. HNO_3) бензойной и *м*-нитробензойной к-т соответственно. Б. Дубинин

937. Тиазолы. Сообщение XXIX. Продукты конденсации тиосемикарбазида с α-хлорацетоуксусным эфиром и новый вид сужения кольца при превращении 2-амино-5-метил-6-карбэтоксиитиадиазина-1,3,4 в 3-метил-4-карбэтокси-5-аминопиразол. Бейер, Вольтер (Über Thiazole. XXIX. Mitteilung: Über die Kondensationsprodukte von thiosemicarbazid mit α-Chloracetessigester und eine neuartige Ringverengung des 2-Amino-5-methyl-6-carbäthoxy-1,3,4-thiodiazins zum 3-Methyl-4-carbäthoxy-5-aminopyrazol. Beyer Hans, Wolter Gerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1652—1658 (нем.)

При конденсации α-хлорацетоуксусного эфира (I) с тиосемикарбазидом (II) получаются в зависимости от т-ры и pH среды 4-метил-5-карбэтокситиазолил-(2)-гидразин (III), 3-амино-4-метил-5-карбэтокситиазолон-(2)-имид (IV) или тиосемикарбазон I, который легко циклизуется в производное тиадиазина-1,3,4 $SC(NH_2)=NN=C(CH_3)CHCOOC_2H_5$ (V). Под влиянием конц. HCl V переходит в IV. При нагревании в нейтр. или слабо кислой среде V испытывает неописанное в литературе превращение гетероциклич. соединений с выделением элементарной S, при этом образуется 3-метил-4-карбэтокси-5-аминопиразол (VI), строение которого доказано дезаминированием в описанный ранее 3-метил-4-карбэтоксипиразол (VII). При действии *n*-нитробензальдегида (VIII) на III тиосемикарбазон I или V получается только $SC(COOC_2H_5)=C(CH_3)N=$ $=CNHN=CHC_6H_4NO_{2-n}$ (IX). К нагретой до 50° суспензии 2,28 *г* II в 20 *мл* спирта прибавляют (15 мин.) р-р 4,1 *г* I в 3 *мл* спирта и получают хлоргидрат III, выход (при использовании маточного р-ра) 80%, т. пл. 188—190° (разл., из абс. сп.); III (действием CH_3COONa), т. пл. 186° (из воды); диацетильное производное [$(CH_3CO)_2O$, ~100°, 20 мин.], выход 84%, т. пл. 198° (из 70%-ной CH_3COOH); триацетильное производное [$(CH_3CO)_2O$, H_2SO_4 ~100°, 15 мин.], т. пл. 131°; моноформильное производное (98%-ная HCOOH, 100°, 1 час), выход 92%, т. пл. 205° (из сп.); с ацетоном (кипячением 15 мин.) получают гидразон, выход 92%, т. пл. 143° (из разб. сп.); аналогично из ацетофенона (в сп. + CH_3COOH) выход гидразона 95%, т. пл. 118° (из сп.). 13,3 *г* 1-ацетил-II, 8,5 *г* CH_3COONa и 75 *мл* спирта кипятят в атмосфере CO_2, прибавляют (15 мин.) 16,5 *г* I в 25 *мл* спирта, кипятят 1 час и получают N′-ацетил-III, выход 96%, т. пл. 227° (из сп.), который (12,2 *г*) при кипячении 1 час с 75 *мл* абс. спирта + 5,3 *мл* конц. HCl дает III, выход 88%. При прибавлении (0°, 1 час) I к суспензии II в 2н. HCl получают тиосемикарбазон I, выход колич., разлагается при нагревании. К 60 *мл* *н*-C_3H_7OH при 70° прибавляют 9,5 *г* тиосемикарбазона I, нагревают быстро до кипения, тотчас же охлаждают до 50° и отфильтровывают осадок, который со спирт. HCl дает хлоргидрат V (осаждение эфиром), выход 74%, разлагается >90°. V, желтые иглы, т. разл. 80°; при ~20° медленно (2—3 дня) переходит в VI и S. Из V и VIII (нагревание в спирте) получают IX, выход 40%, т. пл. 244°. 4-метил-5-карбэтокситиазолил-(2)-гидразон бензальдегида получают обычным путем из III или хлоргидрата V и C_6H_5CHO (размешивание несколько часов и разложение CH_3COONa), выход 93%, т. пл. 198°. Хлоргидрат V и конц. HCl (~100°, 15—20 мин., упаривание фильтрата до 1/3 объема) дают хлоргидрат IV, выход 66%, т. пл. 242—244° (разл.); при прибавлении I (~100, 1 час) к смеси II и конц. HCl, выход 43% IV, т. пл. 130° (из воды); диацетильное производное, т. пл. 107—108° (из воды). Хлоргидрат IV после обработки (0°, 2н. HCl) 2 молями $NaNO_2$, затем диметиланилином и NH_4OH переходит в 2-(*n*-диметиламино-фенилазо)-4-метил-5-карбэтокситиазол, т. пл. 205° (из разб. сп.), который также получен обычным путем из 2-амино-4-метил-5-карбэтокситиазола, выход 43%. Хлоргидрат V в 2 н. спирт. HCl кипятят 1 час и фильтрат упаривают наполовину, выход хлоргидрата VI 80%, т. пл. 187—189° (из спирт. HCl + эф.). VI, т. пл. 113°; моногидрат, т. пл. 69° (из воды); нитрат, т. пл. 197—198° (разл., из разб. HNO_3); моноацетильное производное, т. пл. 91° (из 50%-ной CH_3COOH). Хлоргидрат VII, т. пл. 160° (разлагается при 145° из спирт. HCl). Хлоргидрат VI после диазотирования и сочетания с диметиланилином дает 3-метил-4-карбэтокси-5-(*n*-диметиламинофенилазо)-пиразол, выход 70%, т. пл. 172° (из разб. сп.) Б. Дубинин

938. Синтез производных тиазола с помощью литийорганических соединений. Михайлов Б. М., Броновицкая В. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 66—68

Описано получение 2,4-диметилтиазолил-5-лития (I) и использование его для синтеза некоторых 5-замещ. 2,4-диметилтиазола. Карбоксилирование I приводит к 2,4-диметилтиазол-карбоновой-5 к-те (II). При взаимодействии I с окисью этилена получен 2,4-диметил-5-(β-оксиэтил)-тиазол (III). Конденсация I с CH_2O и CH_3CHO приводит соответственно к 2,4-диметил-5-оксиметил-(IV) и 2,4-диметил-5-α-оксиэтилтиазолу (V). Из I и CH_3J гладко получен 2,4,5-триметилтиазол (VI). Все операции с Li-органич. соединениями проводились в атмосфере N_2. К эфирному р-ру 0,516 *г* C_6H_5Li прибавляют (<0°) эфирный р-р 1 *г* 2,4-диметил-5-бромтиазола (VII), через 15 мин. выливают на твердую CO_2, прибавляют эфир и воду и подкисляют. Получают II, выход 73,5%, т. пл. 230—231° (из воды). К р-ру C_6H_5Li (из 24 *г* C_6H_5Br, 2,1 *г* Li и 90 *мл* абс. эфира) прибавляют (<0°) эфирный р-р 20 *г* VII, перемешивают 15 мин., пропускают окись этилена и разлагают водой. Получают III, выход 39,2%, т. кип. 130—132°/6 *мм*. Аналогично пропусканием газообразного CH_2O получают IV (через 12 час. р-р выливают в разб. HCl со льдом, нейтрализуют конц. NH_4OH, экстрагируют $CHCl_3$), выход 64%, т. кип. 123—125°/4 *мм*, т. пл. 43—45°; пикрат, т. пл. 106—107° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 151—153° (из абс. сп.) К I, полученному из 20 *г* VII, прибавляют 9,2 *г* CH_3CHO, перемешивают при ~20°, выливают в разб. HCl со льдом и выделяют V в виде масла, как описано выше, выход 41,5%. Разлагается при хранении. Из I (30 *г* VII) и 66 *г* CH_3J получают VI, выход 68,6%, т. кип. 48—50°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 135—136,5° (из сп.) М. Линькова

939. Бромирование тиазолидонов и роданинов. Пуджари, Раут (Bromination of thiazolidones and rhodanines. Pujari H. K., Rout M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) 14, № 8, B398—B400 (англ.).

Для получения фунгицидов проводилось бромирование 2-*n*-хлорфенилимино-4-тиазолидона (I), N-*n*-толилроданина (II) и их арилиденовых производных (III) и (IV) соответственно. I дает дибромид (V), легко отщепляющий весь Br (связан с N-атомом), II дает дибромид, из которого при обработке SO_2 удаляется один атом Br; по мнению авторов, остающийся атом Br находится в положении 5; III и IV дают устойчивые дибромиды, получающиеся за счет присоединения

по двойной связи. Введение брома в 10 раз увеличивает фунгицидную активность тиазолидонов и роданинов (по прекращению прорастания спор *Alternania polanduii Ayyangar*). К р-ру 1 *г* I в 15 *мл* $CHCl_3$ добавлен 1 *мг* Br_2 в 2 *мл* $CHCl_3$, смесь оставлена на 1 час при 0°, после упаривания получен V, т. пл. 294°. При обработке V SO_2 и NH_3 получен I. К р-ру 1 *г* II в 20 *мл* $CHCl_3$ добавлен 1 *г* Br_2 в 2 *мл* $CHCl_3$ при 0,5° и смесь оставлена на 2 часа. После обработки SO_2 и NH_3 получен 5-бром-N-*п*-толилроданин, т. пл. >300° (из сп.). К р-ру 1 *г* 5-бензаль-2-*п*-хлорфенилимино-4-тиазолидона (VI) в 30 *мл* $CHCl_3$ при 0,5° добавлено 2 *мл* Br_2 в 6 *мл* $CHCl_3$ и смесь оставлена на 1 час при 0°. После обработки SO_2 и NH_3 получено дибромпроизводное VI, т. пл. 280°. Аналогично получены дибромиды III и IV, $ClC_6H_4N=CNHCOCBr(CHBrR)S$ (IIIa) и $OCN(CH_3C_6H_4)C(S)SCBrCHBrR$ (IVa) соответственно (указаны R и т. пл. в °С IIIa и IVa): C_6H_5, 280 (разл.), 152; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 230, 186; *о*-$NO_2C_6H_4$, 273 (разл.), 210; *м*-$NO_2C_6H_4$, 245, 162; *п*-$NO_2C_6H_4$, 220, 245; фурил-2, 210, 100; 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, 110, 210; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 185, 142. Э. Кан

940. **О некоторых побочных реакциях в синтезе норсульфазола.** **Ясницкий Б. Г., Дольберг Е. Б., Соловьева М. С.,** Мед. пром-сть СССР, 1956, № 2, 34—36

Изучены побочные р-ции, происходящие за счет наличия примесей в технич. сырье. $ClCH_2COOH$ (примесь в $ClCH_2CHO$) с тиомочевиной (I) образуют солянокислый псевдотиогидантоин (II); основание II (IIa), т. пл. 201° (разл.). II и IIa ведут себя аналогично 2-аминотиазолу (III), так что в конечном счете получается сульфаниламинопсевдотиогидантоин, т. пл. 235—237°. I (избыток) с ациламинобензолсульфохлоридом (IV) в кислой среде образует диациламинофенилдисульфоксид (т. пл. 226—227°), который при нагревании с к-той или щелочью гидролизуется до диаминодифенилдисульфоксида, т. пл. 182—183°. В щел. среде IV с I дает ациламинобензолсульфотиомочевину, т. пл. 243°. В нейтр. и щел. среде $ClCH_2CHO$ с III образует хлорэтилиденаминотиазол (т. пл. 99°), который в кислой среде дает ацильное производное норсульфазола.

Ю. Розанова

941. **Исследование в области производных бензтиазола. II. Взаимодействие 2-бензтиазолсульфокислоты с азотистыми основаниями.** **Давиденков Л. Р., Порай-Кошиц Б. А.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 868—872

Вследствие заместимости сульфогруппы на электродонорные остатки 2-бензтиазолсульфокислота (I) легко реагирует с различными азотистыми основаниями. Этим путем могут получаться 2-замещ. бензтиазолы. Обнаружена разница в поведении подвижных сульфогруппы и галоида в соединениях ароматич. характера: 2-хлорбензтиазол реагирует с анилином (II) и с метиланилином, а I только с II. Получение 2-аминобензтиазола. 6 *г* К-соли I (III), 35 *мл* 25%-ного NH_3 нагревают 4 часа при 125° в запаянной трубке, выход 65—70%, т. пл. 128° (из бзл.); пикрат, т. пл. 265° (из лед. CH_3COOH). Получение 2-метиламинобензтиазола. Р-р 4 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ в 30 *мл* воды нейтрализуют 2,6 *г* Na_2CO_3, прибавляют 6 *г* III, нагревают 3 часа при 115—120°, выход 90—95%, т. пл. 138° (из разб. сп.; 1 : 2). Получение 2-диметиламинобензтиазола. 5 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, 3,4 *г* Na_2CO_3, 6 *г* III и 30 *мл* воды, нагревают 3 часа при 130°, выход 85—90%, т. пл. 87° (перегонка в вакууме). Получение 2-анилинобензтиазола (IV). 4 *г* III, 2,3 *мг* II, 16 *мл* воды нагревают 3 часа при 130°, выход 65—70%, т. пл. 158° (из C_6H_5Cl); пикрат, т. пл. 224° (из лед. CH_3COOH). Получение 2-гидразинобензтиазола (V). В р-р 10 *г* $NH_2NH_2 \cdot 2HCl$ в 40 *мл* воды, нейтрализованный 10 *г* Na_2CO_3 (или берут $NH_2NH_2 \cdot H_2O$), прибавляют 10 *г* III, нагревают 30—40 мин. при ~100°; выпавший V промывают холодной водой и сушат при ~80°; выход 90—95%, т. пл. 197° (из разб. сп.; 1 : 1). Получение (бензтиазолил-2)-семикарбазида-1 (VI). Р-р 10,6 *г* $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$ в 50 *мл* горячей воды, 4 *г* Na_2CO_3 и 12 *г* III кипятят 25—30 мин., выход 75—80%, т. пл. 217° (из сп.). Получение амида бензтиазолазокарбоновой к-ты (VII). К суспензии 2 *г* VI в 300 *мл* кипящей воды приливают горячий р-р 1 *г* $KMnO_4$ в 20 *мл* воды с 6 *мл* 1 н. H_2SO_4; быстро фильтруют, выпадает VII, выход 70—75%, т. пл. 173° (из лед. CH_3COOH). Получение 2-фенилгидразобензтиазола (VIII). 10 *г* III, 8,5 *мл* $C_6H_5NHNH_2$, 30 *мл* воды нагревают 2—3 часа при ~100°, выделяют как IV, выход 70—75% (выход лучше при 130°), т. пл. 227° (из сп.). Получение 2-фенилазобензтиазола. 2 *г* VIII, 5 *г* HgO, 40 *мл* спирта кипятят 10—15 мин., фильтруют, разбавляют небольшим кол-вом горячей воды, выход 75—80%, т. пл. 142° (из разб. CH_3COOH; 2 : 1). Получение 2,2'-гидразобензтиазола (IX). Растертую смесь 4 *г* V и 6 *г* III нагревают 3 часа с 25 *мл* воды при 140—150°, IX промывают холодной водой и разб. HCl (1 : 4), выход 30—35%, очищают кристаллизацией из II и промывкой C_6H_6; переходит при нагревании в 2,2'-азобензтиазол (X). 0,4 IX, 1,6 *г* HgO и 12 *мл* C_6H_5Cl кипятят 5—10 мин., получают X, т. пл. 294° (из C_6H_5Cl); спирт. р-р X с конц. р-ром KOH окрашивается в зеленый цвет. Сообщение I, см. Ж. общ. химии, 1951, **21**, 2046. П. Соков

942. **Синтез 3-кето-1,4-тиазанов.** **Бабичев Ф. С., Шокол В. А.,** Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 215—216

Получен ряд 3-кето-1,4-тиазанов $SCHRCONHCH_2CH_2$ (I). Сухой толуол, 1 *г-атом* Na и 1,1 моля β-аминоэтилмеркаптана (получен насыщением H_2S р-ра этиленимина в CH_3OH при 10—15°, выход 72,5%, т. пл. 98°) нагревают при ~100° до растворения Na, выпадает β-аминоэтилмеркаптид Na; прибавляют по каплям при охлаждении 1 моль эфира α-бромзамещ. к-ты (II), нагревают 2—2,5 часа при ~100°, отделяют NaBr, отгоняют толуол и получают I. Перечисляются исходный II, R, выход I в %, т. пл. в °С: $CH_2BrCOOC_2H_5$, H, 65,3, 89 (из сп. или бзл.) (молекулярное соединение с $AgNO_3$ образуется в водн. р-рах, выход 98,2%, т. пл. 186°) (из воды); $CH_3CHBrCOOC_2H_5$, CH_3, 69,8, 78—79 (из бзл.); $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$, C_2H_5, 52,7, 66 (из эф.); $(CH_3)_2CHCHBrCOOC_6H_5$, *изо*-C_3H_7, 55 (т. кип. 150—152°/1 *мм*), 58 (из бзл.); $C_6H_5CHBrCOOC_2H_5$, C_6H_5, 80,5, 162 (из сп. или диоксана); $CH_3OOCCH_2CHBrCOOCH_3$, CH_2COOCH_3, 47,5, 71 (из бзл.). Р-р 0,5 *г* I (R = CH_2COOCH_3) в 30 *мл* спирта насыщают при охлаждении NH_3, через 10 дней отгоняют спирт; выход I (R = CH_2CONH_2) 56%, т. пл. 174° (из сп.).

П. Соков

943. **1,2,4-тиадиазолы. Сообщение VI. Получение и свойства 1,2,4- и 1,3,4-тиадиазолов.** **Гёрделер, Ом, Тегтмейер** (Darstellung und Eigenschaften des 1,2,4- und des 1,3,4-Thiodiazols. VI. Mitt. über 1,2,4-Thiodiazole. Goerdeler Joachim, Ohm Josef, Tegtmeyer Otto), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1534—1543 (нем.)

5-амино-1,2,4-тиадиазол $SN=CHN=CNH_2$ (I) и 3-метил-I (Ia) диазореакцией превращены в 5-бром-1,2,4-тиадиазол (II) и 3-метил-II (IIa), которые при гидрировании переходят в 1,2,4-тиадиазол (III) и 3-метил-III (IIIa) соответственно. Подобным образом из 2-амино-1,3,4-тиадиазола $SCH=NN=CNH_2$ (IV) и 5-метил-IV (IVa) получены 2-бром-1,3,4-тиадиазол (V)

и 5-метил-V (Va) и из них 1,3,4-тиадиазол (VI) и 5-метил-VI (VIa) соответственно. V, в отличие от Va и II, мало устойчив. V и Va и особенно II, IIa сравнительно легко заменяют Br на нуклеофильные остатки III более чувствителен к к-там, особенно разбавленным р-рам щелочей и к восстановительным агентам, чем VI. С Mg- или Li-алкилами(арилами) в эфире VI образует трудно растворимые осадки, которые не переходят при нагревании в алкилированные VI. Приведены кривые ИК-спектров III и VI. К р-ру 0,05 моля I в 150 *мл* 37%-ной HCl прибавляют (—10°, 40 мин.) немного порошка Cu и конц. р-р 0,1 моля $NaNO_2$, размешивают (1,5 часа на холоду и 30 мин. при 50 — 60°), нейтрализуют NaOH и эфиром извлекают 5-хлор-III, выход 58%, т. кип. 122—122,5°/758 *мм*, т. пл. от —8 до—7°, $n^{21}D$ 1,5388, d_{20} 1,496. Р-р 20,2 *г* I в 350 *мл* 35%-ной HBr диазотируют, но нагревают возможно меньше, только до 40°. После нейтр-ции р-ра II отгоняют с паром, выход 74%, т. пл. 27,5—28° (из петр. эф). Аналогично из Ia получают IIa, выход 69%, т. пл. 24—25°. Р-р II и $(C_2H_5)_3N$ (по 0,3 моля) в 70 *мл* CH_3OH, содержащего 30 *г* скелетного Ni, гидрируют 14 час., добавляют ~350 *мл* эфира, отфильтровывают катализатор и $(C_2H_5)_3N \cdot HBr$, получают III, выход 72%, т. кип. 120,7—121,2°/753 *мм*, т. пл. от—35° до—33°, $n^{21,2}D$ 1,5316 d_{20} 1,3298, $\lambda_{макс}$ (в гексане) 229 *мμ* lg ε 3,73. Пропусканием сухого HCl в отогнанный эфир выделяют 2,6—3,7 *г* хлоргидрата III (легко возгоняющиеся кристаллы); йодметилат (CH_3J, ~20°, несколько дней), т. пл. 164° (разл., из сп.); III·$AgNO_3$ (в CH_3OH), т. пл.~80—81°; III·$HgCl_2$, кристаллы. III·0,5 $CoCl_2$(в CH_3OH), фиолетовые иглы. Аналогично из IIa получают IIIa, выход 78%, т. кип. 131,8—132,9°, т. пл. от—19° до—17°, $n^{21}D$ 1,5149, d_{20} 1,2104. 3,3 *г* II в 10 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают (~100°,2 часа), после охлаждения выливают в 50 *мл* ледяной воды, фильтруют и эфиром извлекают 5-окси-III, выход 64%, т. пл. 120,5° (из бзл.-лигр., 5 : 1). Из II и CH_3NH_2 в спирте (нагревание 30 мин.) получают 5-метиламино-III, выход 92%, т. пл. 58,5—60° (из лигр.). К 0,1 молю формилтиосемикарбазида (полученного из 0,05 моля тиосемикарбазида и 0,1 моля $CH_3COOOCH$ при т-ре <50°, выход 85%) осторожно прибавляют 0,3 моля CH_3COCl, через 5—6 час. при охлаждении прибавляют воду и подщелачивают, выход IV 80%, т. пл. 190—191° (из воды.) Смесь 10 *г* IV и 32 *г* $NaNO_2$ вносят (—10°, 1 час) в 160 *мл* 40%-ной HBr, содержащей немного порошка Cu, размешивают при—5° 1 час и при~20° 1,5 часа, нейтрализуют NaOH, добавляют р-р $NaHSO_3$ (проба с KJ), нагревают коротко при 60°, фильтруют (осадок промывают горячей водой) и 6—7 час. экстрагируют эфиром V, выход 75—90%, т. пл. 72—73° (возгонка при 56°/12 *мм*). Аналогично из IVa получают Va, выход 80—90%, т. пл. 107,5—108° (возгонка при 64° в вакууме; или из воды). Подобным образом (25%-ная HCl) из IV получают 2-хлор-VI, выход 70—75%, т. пл. 32,5—33° (из эф. при —60°). Из V и CH_3NH_2 в спирте (150°,2—3 часа) получают 2-метиламино-VI, выход 80%, т. пл. 164,5—165° (из разб. CH_3OH). V и тиомочевину (по 0,015 моля) в 10 *мл* спирта нагревают~100° 1,5 часа, прибавляют р-р 0,02 моля KOH в 16 *мл* воды, нагревают до кипения, подкисляют и эфиром экстрагируют 2-меркапто-VI, выход 75%, т. пл. 143° (из разб. CH_3OH). Смесь 8,2 *г* V, 5,3 *г* $(C_2H_5)_3N$, 40 *мл* CH_3OH, 100 *мг* PtO_2 гидрируют при~20° и слабом давлении (катализатор обновляют 3 раза), из фильтрата отгоняют CH_3OH и остаток обрабатывают эфиром. Получают VI, выход 90%, т. кип. 82—83°/13 *мм*, 204—205°/760*мм* (разл.), т. пл. 42—43° (сильно гигроскопичен), $n^{42}D$ 1,5470, нет $\lambda_{макс}$ выше 220 *мμ*; пикрат, т. пл. 98° (разл.); йодметилат (1 моль CH_3J, CH_3OH, 100—120°, 3 часа, выход колич.), т. пл. 240—241° (разл., из разб. CH_3OH); VI·$AgNO_3$, т. пл. 169° (разл.); VI·$HgCl_2$, т. пл. 124—126° (разл.). Аналогично из Va получают VI a т. кип. 93°/17 *мм*, 200,5—201,3°/760 *мм* (разл.), т. пл. 22,0—22,7°, $n^{20}D$ 1,5320, d_{20} 1,2395; хлоргидрат, т. пл. 116—119° (разл.); пикрат, т. пл. 103—105° (разл.); VIa·$HgCl_2$, т. пл. 151—152° (разл.), VI a.$AgNO_3$, т. пл. 168—169° (разл.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение V, см. РЖХим, 1956, 58110. Б. Дубинин

944. Реакция тиосемикарбазида с ортоэфирами. Эйнсуэрт (The reaction of thiosemicarbazide with orthoesters. Ainsworth C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1973—1975 (англ.)

Реакция тиосемикарбазида (I) с $HC(OC_2H_5)_3$ (II) приводит к N,N'-*бис*-(1,3,4, тиадиазолил-2)-формамидину SCH=NN=CN=CHNHC=NN=CHS (III), при этом выделены следующие промежуточные в-ва: тиосемикарбазон $HCOOC_2H_5$ (IV), 2-амино-1,3,4-тиадиазол (V) и [N-(1,3,4-тиадиазолил-2)-иминометил]-этиловый эфир SCH=NN=CN=CHOC$_2$H$_5$ (VI). Этиловый эфир ортоуксусной к-ты (VII) образует с I через семикарбазон этилацетата (VIII) смесь 5-метил-V (IX) и 5-меркапто-3-метил-1,2,4-триазола (X). Аналогично при р-ции I с этиловым эфиром ортопропионовой к-ты (~100°, 12 час.) выделен 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазол, выход 31%, т. пл. 200° (из CH_3CN). 0,1 моля I и 50 *мл* II нагревают (~100°, 12 час), осадок промывают эфиром, выход III 85%, т. пл. 245° (разл., из водн. диметилформамида); при нагревании III с конц. HCl (100°,~12 час.) с последующим удалением HCl в вакууме и подщелачиванием остатка выделяют V. I и II (по 0,1 моля) нагревают (100°,~12 час), добавляют 500 *мл* кипящего спирта и из горячего р-ра отфильтровывают 2 *г* III, фильтрат упаривают до 100 *мл* и при 0° выделяют V, выход 57%. I и II (по 0,1 моля) нагревают при~100° 2 часа, добавляют~250 *мл* CH_3CN, нагревают до кипения, отфильтровывают III и при охлаждении получают IV, выход 41%, т. пл. 165° (разл.). При нагревании I с II (~100°, 10 мин.) с последующим горячим фильтрованием получают 0,5 *г* IV. Р-р I и II нагревают при 140° 12 час. и отгоняют VI, выход 41%, т. кип. 100°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5510, т. пл. 42—44°. При стоянии жидкого препарата VI в сосуде с неплотно закрытой пробкой в течение нескольких месяцев отфильтровывают III, в фильтрате, кроме VI, обнаруживают II, $HCOOC_2H_5$ и C_2H_5OH; при доступе влаги VI через 12 час. превращается в III. При нагревании V и VI (по 0,01 моля) при 150° 2 мин. выделяют III; последний получают также из 1 *г* V и 10 *мл* II(100°, 4 часа). 0,1 моля I и 100 *мл* VII нагревают (~100°,~12 час.) и выделяют VIII, выход 56%, т. пл. 151—152° (из сп.); 8 *г* VIII нагревают (180°, 1 час), удаляя C_2H_5OH, остаток обрабатывают 50 *мл* 1 н. NaOH, выделяют~3 *г* IX т. пл. 233° (разл., из воды); подкисляя щел. р-р, собирают ~3 *г* X, т. пл. 263—264° (из воды). Приведены данные УФ-спектров III, IV, VI, и VIII. С. Гурвич

945. Присоединение 1,3,4-тиадиазолдитиола-2,5 к непредельным соединениям. Филдс (Addition of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol to olefinic compounds. Fields Ellis K.), J. Organ Chem., 1956, **21**, № 5, 497—499 (англ.)

1,3,4-тиадиазолдитиол-2,5 (I) присоединяется к непредельным соединениям (НС) с образованием моно- и дитиоэфиров. Стирол, против правил, дает катализируемый перекисями аддукт $C_6H_5CH_2CH_2SC$=NN=C(SH)S (II), строение которого доказано встречным синтезом из К-соли I и $C_6H_5CH_2CH_2Br$. Октен-1 образует только «нормальный» аддукт $C_6H_{13}CH(CH_3)S$ C=NN=C(SH)S

(III) даже в присутствии перекисей и света. Строение III доказано синтезом идентичного в-ва (ИК-спектр) из К-соли I и 2-бромоктана и отличием от в-ва, полученного из 1-бромоктана. Смесь I и НС (моль на моль) размешивают при 110—130° до образования жидкости (~1 час; с 2 молями НС размешивают 10—24 часа), в случае октадецена-1 применяют в качестве р-рителя диоксан. Некристаллич. (1 : 1) аддукты очищают растворением в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 и осаждением разб. HCl. Аддукты (1 : 2) растворяют в эфире, р-р промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и упаривают при 120° 0,1 *мм* (16 час.) Кристаллич. аддукты перекристаллизовывают из смеси C_6H_6-петр. эфир. Перечисляются исходное НС, отношение I : НС, выход аддукта в %, т. пл. в °С, $n^{20}D$: стирол, 1 : 1, 92, 103,—; стирол, 1 : 2, 60,—, 1,6742; α-метилстирол, 1 : 1, 66, 122,—; α-метилстирол, 1 : 2, 88,—, 1,6750; октен-1, 1:1, 52,—, 1,6223; октадецен, 1, 1 : 1, 52, 72—74,—; α-пинен, 1 : 2, 67,—, 1,5998; *dl*-лимонен, 1 : 1, 91,—, 1,5991; бензальацетон, 1 : 1, 95, 117,—; бензальацетон, 1 : 2, 94, в виде стекла; акриловая к-та, 1 : 1, 95, 138,—; 2-этилгексилакрилат, 1 : 2, 100,—, 1,5293. К-соль I (из 0,2 моля I, 0,2 моля КОН и 260 *мл* спирта) кипятят 5 час. с 0,2 молями $C_6H_5CH_2CH_2Br$, выливают в 1 *л* воды и отфильтровывают II, выход 80%, т. пл. 103°. Аналогично получают III, выход 94%. 1-бромоктан дает 2-(1-*н*-октилтио)-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол, выход 92%, т. пл. 75°, а 1-бромоктадекан образует 2-(1-*н*-октадецилтио)-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол (IV), выход 85%, т. пл. 97°. IV, $ClCH_2COOH$ (4 моля) и избыток 5%-ного р-ра Na_2CO_3 нагревают (80°, 3 часа), подкисляют и отфильтровывают 2-(1-*н*-октадецилтио)-1,3,4—тиадиазол-5-меркаптоуксусную к-ту, выход 90%, т. пл. 96° (из петр. эф). Эта р-ция с аддуктом из октадецена-1 приводит к образованию 2-(2-*н*-октадецилтио)-изомера, выход 92%, т. пл. 76—78° (размягчается при 62°.) Б. Дубинин

946. Реакция металлорганических соединений с непредельными углеводородами. Син Ци-и (有機鹼金屬化合物及鋁化合物和烯屬烴的反應．邢其毅)，化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 1—14 (кит.)

Обзор. Библ. 4 назв. И. Л.

947. Изучение ртутноорганических производных. XIII. Меркурирование салициловой кислоты сульфатом ртути. Укаи, Ямамото, Канамото, Мацусиро. XIV. Меркурирование хинолинпроизводных азоксибензола. Укаи, Ямамото, Ито, Янаги, Ёцудзука. XV. Меркурирование бензилового спирта. Укаи, Ямамото, Йоцудзука (有機水銀化合物の研究．第13報．サリチル酸の硫酸水銀による水銀化に就いて．鵜飼貞二，山本譲，金友昭一，松代公夫．第 14 報．キノリン1-オキサイド誘導體及びアゾキシベンゼン誘導體の水銀化に就いて．鵜飼貞二，山本譲．伊藤安夫，柳彰，四塚勝．第15報．Benzyl Alcoholの水銀化に就いて．鵜飼貞二．山本譲，四塚勝)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 3, 280—283; № 5, 490—493; 493—459 (япон.; рез. англ.).

Сообщение XIII. Меркурирование салициловой к-ты сульфатом ртути по данным Сова (см. пат. США 2607790) приводит к 4-замещ. соединениям. Проверка этого эксперимента показала, что содержание серы в меркурированной продукции соответствует соединению $(4\text{-}OH\text{-}3\text{-}HOCOC_6H_3Hg)_2SO_4$, которое дает: 3,5-дибромсалициловую к-ту при действии 2 молей Br_2 и 5-йодсалициловую к-ту при действии J_2 и KJ. Поэтому сделано заключение, что меркурирование салициловой к-ты сульфатом ртути происходит в положении 5.

Сообщение XIV. Меркурирование ацетатом ртути N-окисей 6-метилхинолина, 4-бромхинолина и 8-бромхинолина с последующей обработкой NaCl дает соответственно: N-окиси 8-хлормеркур-6-метилхинолина, 8-хлормеркур-4-бромхинолина и 4-хлормеркур-8-бромхинолина, которые были определены превращением в бромхинолины. Эти факты показывают, что положение 8 у N-окисей хинолинового ряда гораздо более чувствительно к меркурированию, чем положение 4. Меркурирование ацетатом ртути 2-бромазоксибензола и 4-бромазоксибензола соответственно дает: 4 и 2-меркурированные производные. Последние были обработаны Br_2 и дали 2,4-дибромазоксибензол. Дается предположительный механизм р-ции.

Сообщение XV. Меркурированием бензилового спирта ацетатом ртути с последующей обработкой NaCl были получены: *о*-хлормеркурбензиловый спирт (61%), *п*-хлормеркурбензиловый спирт (15%) и полимеркурированные соединения (24%). Положение атома ртути в ртутноорганич. производных подтверждено последовательной обработкой их $KMnO_4$ и J_2 с превращением в йодбензойные к-ты. Один из полимеркурированных продуктов оказался 2,5-дихлормеркурбензиловым спиртом. При обработке J_2 *о*- и *п*-хлормеркурбензиловые спирты дают соответствующие йодбензиловые спирты с высокими выходами. Это дает новый удобный метод для получения *о*-галогенбензиловых спиртов. Сообщение XII, см. РЖХим, 1956, 64982. А. Бочков

948. Синтез реакцией Вюрца кремнеорганических соединений с α-положением двойной связи. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 461—466

При конденсации триалкилхлорсиланов с производными $CH_2{=}CHCl$ (I) при помощи Na в присутствии этилацетата получают с высокими выходами кремнеорганические соединения с α-положением двойной связи. При конденсации $SiCl_4$ (II) с I в этих условиях получают $(CH_2{=}CH)_4Si$ (III). Из $(CH_3)_2C{=}CHBr$ (IV) и $CH_3CH{=}CHBr$ (V) с $ClSi(CH_3)_2C_2H_5$ (VI) в тех же условиях получают соответственно $(CH_3)_2C{=}CHSi(CH_3)_2C_2H_5$ (VII) и $CH_3CH{=}CHSi(CH_3)_2C_2H_5$ (VIII). При р-ции $(CH_3)_3SiCH{=}CHCl$ (IX) и $(CH_3)_3SiCCl{=}CH_2$ (X) с $ClSiR_3$ (XI), где $R = CH_3$, получают $[(CH_3)_3SiCH{=}]_2$ (XII) и $[(CH_3)_3Si]_2C = CH_2$ (XIII). Из $CH_3CCl = CHCH_2OH$ (XIV) и XI в присутствии пиридина получают $CH_3CCl = {=}CHCH_2OSiR_3$ (XV), который с XI под действием Na образует $R_3SiC(CH_3){=} CHCH_2OSiR_3$ (XVI), гидролизуемый в $R_3SiC(CH_3) = CHCH_2OH$ (XVII). Последний с $CH_2 = CHCN$ (XVIII) дает $R_3SiC(CH_3) = CHCH_2OCH_2\cdot{}\cdot CH_2CN$ (XIX). $CH_2{=}CH$-группа у III не обнаруживает экзальтации MR. Характеристич. частоты $CH_2{=}CH$ в спектрах комб. расс. III и $(C_2H_5)_3SiCH = CH_2$ 1272, 1404, 1594, 3054 *см*$^{-1}$. К 140 *г* распыленного Na в 300 *мл* эфира и 250 *г* II добавляют 3—5 *мл* этилацетата и при кипении эфира пропускают в течение 7 час. ток I. Выход III 65%, т. пл. 130,2/746,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4625, d_4^{20} 0,7999. При хлорировании 2 *кг* $C_2H_5SiCl_3$ получают с выходом 93%, смесь $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (XX), т. кип. 151,7°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,4652, d_4^{20} 1,4239, и $CH_3CHClSiCl_3$ (XXI), т. кип. 136,5°/746,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4545, d_4^{20} 1,3912, в отношении 1 : 1,5. При хлорировании XXI при 152° с выходом 89% получают смесь $CH_3CCl_2SiCl_3$ и $CH_2ClCHClSiCl_3$ (XXII) в отношении 1 : 0,6; XXII, т. кип. 180°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,5850, d_4^{20} 1,5161. Из XX при хлорировании при 174° получают с выходом 93% трудно разделимую смесь XXII и $CHCl_2CH_2SiCl_3$ (XXIII) с т. кип. 170—180°. Из $(Cl_3Si)_2CHCH_3$ получают $(Cl_3Si)_2CClCH_3$, выход 44%, т. кип. 224°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4972, d_4^{20} 1,5926, который при отщеплении HCl образует $(Cl_3Si)_2C = CH_2$ с т. кип. 199—200°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930. При отщеплении HCl с помощью диметиланилина из смеси XXII и XXIII получают с 60%-ным выходом $Cl_3SiCH = CHCl$ (XXIV), т. кип. 133°/731 *мм*, $n^{20}D$ 1,4745, d_4^{20} 1,4364, и $Cl_3SiCCl = CH_2$ (XXV).

т. кип. 124°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4648, d_4^{20} 1,4243, в отношении 1 : 1,3. Из 100 *г* XXV и CH_3MgJ (45 *г* Mg, 350 *г* CH_3J, 0,5 *л* эфира, кипячение 5 час.) получают X, выход 61,5%, т. кип. 104°, аналогичным путем из XXV и C_2H_5MgBr получают $CH_2{=}CClSi(C_2H_5)_3$, выход 78,5%, т. кип. 182—183°/739 *мм*, $n^{20}D$ 1,4595, d_4^{20} 0,9186, а из XXIV и CH_3MgJ получают IX, выход 77%, т. кип. 116,6°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4380, d_4^{20} 0,8924. К 9 *г* распыленного Na добавляют 0,5 *л* эфира, 20 *г* XI (R = CH_3), 1,2 *мл* X и 1,2 *мл* этилацетата. После начала р-ции добавляют еще 23,5 *г* X и кипятят 2,5 часа. Выход XIII 46,5%, т. кип. 151,6°/756,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4374, d_4^{20} 0,7823. Из 10 *г* Na, 25 *г* XI (R = CH_3) и 27 *г* IX получают XII, выход 76%, т. кип. 145°/746 *мм*, $n^{20}D$ 1,4310, d_4^{20} 0,7589. Из 17 *г* Na, 41 *г* VI, 1 *мл* этилацетата и 47 *г* IV получают VII, выход 50,1%, т. кип. 139,5°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4361, d_4^{20} 0,7649, а из V и VI получают VIII, выход 32,5%, т. кип. 118,5°/739 *мм*, $n^{20}D$ 1,4265, d_4^{20} 0,7546. При кипячении смеси 52 *г* XI (R = CH_3) и 39 *г* XIV 4 часа получают XV (R = CH_3), выход 50,8%, т. кип. 164—165°, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 0,9481. К смеси 142 *г* XI (R = C_2H_5), 80 *г* пиридина и 250 *мл* C_6H_6 добавляют 109 *г* XIV и оставляют на 48 час. Выход XV (R = C_2H_5) 82,5%, т. кип. 72°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4538, d_4^{20} 0,9553. К 8 *г* Na в 200 *мл* эфира и 21 *г* XI (R = CH_3) после начала р-ции, вызванной этилацетатом, добавляют в течение 2 час. 28,5 *г* XV (R = CH_3). После нагревания 3 часа получают XVI (R = CH_3), выход 52%, т. кип. 195°/759 *мм*, $n^{20}D$ 1,4369, d_4^{20} 0,8309. Из XV (R = C_2H_5) и XI (R = C_2H_5) получают XVI (R = C_2H_5), выход 52%, т. кип. 101°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4628, d_4^{20} 0,8716. Кипятят 16 *г* XVI (R = CH_3) в 20 *мл* спирта, 30 *мл* воды с 4 каплями HCl в течение 8 час. Выход XVII (R = CH_3) 60%, т. кип. 47°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4590, d_4^{20} 0,8698. При гидролизе XVI (R = C_2H_5) получают XVII (R = C_2H_5), выход 59%, т. кип. 81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4725, d_4^{20} 0,8886. Из XVII (R = CH_3) и XVIII в присутствии CH_3ONa получают XIX (R = CH_3), выход 80%, т кип. 65°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 0,9153. Из XVII (R = C_2H_5) и XVIII получают XIX (R = C_2H_5), выход 85%, т. кип. 113°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4732, d_4^{20} 0,9215.
С. Иоффе

949. Реакции трифенилсилиллития со стильбеном. Брук, Дай, Гильман (The reactions of triphenylsilyl lithium with stilbene. Brook A. G., Tai K. M., Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6219—6221 (англ.)

Взаимодействие $(C_6H_5)_3SiLi$ (I) с *транс*-стильбеном (II) в $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (III) протекает с образованием большого кол-ва кремнийсодержащих полимеров, наряду с которыми образуются 1,2-*бис*-(трифенилсилил)-1,2-дифенилэтан (IV) и 1-трифенилсилил-1,2,3,4-тетрафенилбутан (V). Все р-ции проводились в атмосфере сухого N_2. К I (из 0,05 моля $(C_6H_5)_3Si_2$ и 0,057 *г-атома* Li) в 100 *мл* III добавлен 0,1 моля II в 150 *мл* C_6H_6; смесь перемешивалась 24 часа при 20° и обрабатывалась водой; выход IV 26%, т. пл. 250—252° (из сп.). Водн. слой трижды экстрагировался C_6H_6. После удаления C_6H_6 получен V, выход 24%, т. пл. 155—157° (из петр. эф.). IV был также получен при взаимодействии 0,011 моля I в 13 *мл* III с 0,0056 моля толана с последующим гидролизом водой; выход IV 8%. При гидролизе IV с помощью KOH получен $(C_6H_5)_3SiOH$ (VI), выход 80%, т. пл. 149—151° (из петр. эф.), а из маточного р-ра выделен $(C_6H_5CH_2)_2$, выход 67%. IV получен также встречным синтезом из 0,0117 моля α-бромбензилтрифенилсилана и 0,5 *г* Na в бензольно-ксилольном р-ре (115°, 12 час.). Расщепление V с помощью KOH приводит к VI, выход 39% и 1,2,3,4-тетрафенилбутану, выход 75%, т. пл. 89—91° (из сп.).
Р. Стерлин

950. Синтез хлорфенилэтилдихлорсиланов. Андрианов К. А., Одинец В. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 457—460

При р-ции $Cl_n C_6H_{5-n} SiCl_3$ (I) с C_2H_5MgBr получены соединения $Cl_n C_6H_{5-n} (C_2H_5) SiCl_2$ (II). Синтезированы следующие II, указаны значения *n*, положения Cl в бензольном кольце, выход в %, т. кип. в °С / *мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}: 1, 3 (III), 70,3, 116—118,7 1,5270, 1,2947; 2, 1,3, 53,7, 130—132/10, 1,5450, 1,4381; 3, 1,3,5,41, 142—144/12, 1,5481, 1,4921; 4, 1,2,3,5, 30, 123—125/3, 1,5618, 1,5396; 5, 1,2,3,4,5, 23, 145—147/3, 1,5650, 1,5996. Исходные I получают хлорированием 1 моля $C_6H_5SiCl_3$ в присутствии безводн. $FeCl_3$ (0,5% по весу хлорида) при 70—80° в течение 10—15 час. Получены следующие I, указаны *n*, положения Cl в ядре, т. кип. в °С / *мм*, d_{20}^{20}: 1, 3 (IV), 90—95/10, 1,4102; 2, 1,3, 105—110/10, 1,4801; 3, 1,3,5, 123—125/10, 1,5530; 4, 1,2,3,5, 135—137/10, 1,6210; 5, 1,2,3,4,5, 147—150/10, —. К 1 *г-атому* Mg-стружки, нагретой до 36—38°, прибавляют по каплям при 38—40° 20 *г* C_2H_5Br и после начала р-ции добавляют смесь 1 моля IV, 1 моля C_2H_5Br и 100 *г* толуола. Нагревают 2 часа при 70—80° и после фильтрования и разгонки получают III. Аналогичным путем получают остальные II.
С. Иоффе

951. Кремнийсодержащий аналог 9,9-дифенилфлуорена. Гильман, Горсич (A silicon analog of 9,9-diphenylfluorene. Gilman Henry, Gorsich Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6380—6381 (англ.).

Синтез кремнийсодержащего аналога 9,9-дифенилфлуорена (5,5-дифенилдибензосилол или дифенил-2,2-бифениленсилан) (I) осуществлен с целью получения термически устойчивых 4-замещ. производных кремния. К р-ру 0,032 моля 2,2-дибромбифенила (II) в 50 *мл* эфира медленно добавляли 47 *мл* 1,31 н. р-ра C_4H_9Li (III) и реакционную массу перемешивали 4,5 часа. К полученному 2,2-дилитийбифенилу (IV) добавлено 0,032 моля $(C_6H_5)_2SiCl_2$ в 35 *мл* эфира, смесь нагревали 1 час, туда же добавлено 90 *мл* сухого C_6H_6 и после перемешивания 0,5 часа эфир отгоняли; реакционную смесь перемешивали 0,5 часа при 59° и 1 час при 63°, обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, после отгонки которого остаток растворяли в петр. эфире. Р-р декантировался и из него получен I, выход 31%, т. пл. 148—149° (из петр. эф.), т. возг. ~445°. Из нерастворимого в эфире осадка выделено в-во неустановленного строения с т. пл. 229—230° (из сп.). Из 0,0129 моля II в 10 *мл* эфира и 0,028 моля III в 26 *мл* эфира получен IV. Добавлением к нему 0,0258 моля бензофенона получен 2,2'-ди-(оксибензгидрил)-бифенил, выход 70%, т. пл. 255,5—255,6°.
Р. Стерлин

952. Исследования в области кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Получение диэтилфенилсиланхлорида, диэтилфенилсиланола, тетраэтилдифенилдисилоксана и некоторые их превращения. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А. (Investigación de combinaciones orgánicas del silicio que contienen oxigeno. Shostakovski M. F., Kochkin D. A.), Industria y química, 1955, 17, № 5, 276, 304 (исп.)

Перевод см. РЖХим, 1954, 46334.

953. Деарилирование Ar_2PbX_2 как метод синтеза нового класса соединений $ArPbX_3$. Кочешков К. А.,

Панов Е. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 711—717

Деарилированием свинцовоорганич. соединений $(C_6H_5)_2Pb(OCOR)_2$ солями ртути в р-рах органич. к-т получены соединения класса $C_6H_5Pb(OCOR)_3$ [$R = CH_3$ (I); $R = (CH_3)_2CH$ (II); $R = C_6H_5$ III)]. I получен из 1,92 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в 40 *мл* лед. CH_3COOH и 2,88 *г* диацетата дифенилсвинца (24 часа, 20°), образовавшаяся $C_6H_5HgOCOCH_3$ переведена в C_6H_5HgCl добавлением 1,28 *мл* 4,7 н. р-ра HCl в спирте и отфильтрована. Фильтрат испарен в вакуум-эксикаторе над KOH. Остаток (3,63 *г*) растворен в 15 *мл* этилацетата и охлажден. Кристаллы I отфильтрованы и промыты гексаном. Получено 2,19 *г* (79%) триацетата фенилсвинца с т. пл. 101—102°. II получен из $[(CH_3)_2CHCOO]_2Hg$ (из 2,16 *г* желтой HgO и 20 *мл* изомасляной к-ты) и 5,32 *г* диизобутирата дифенилсвинца (12 дней, 2°); выход II 50,5%, т. пл. 77—78°. 0,55 *г* II вносят в горячий р-р 0,44 *г* C_6H_5COOH в 8 *мл* гексана. Р-р нагрет до кипения и оставлен для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтрован, промыт горячим гексаном, спиртом, эфиром. Осадок (0,4 *г*) перекристаллизован из 1,5 *мл* абс. C_6H_6, промыт гексаном, высушен при 61°; выход III 41,5%, т. пл. 149,5—151°. Фенилплюмбоновая к-та (IV) получена при внесении р-ра 0,27 *г* II в 5 *мл* абс. спирта в 6 *мл* 5%-ного NH_4OH. Через 24 часа выпавший осадок отфильтрован, промыт водой, спиртом, эфиром и высушен в вакууме при 100°, выход IV 88,5%. IV получена также из I. При продолжительной обработке йодом в $CHCl_3$ I и II выделяют PbJ_2; при кипячении с водой гидролизуются. Гидролиз медленно идет и при 20°. II при обработке диизобутиратом ртути в изомасляной к-те дает с 36%-ным выходом тетраизобутират Pb с т. пл. 114°. В. Сазонова

954. **Соединения класса Ar_2PbX_2 и $ArPbX_3$ в паратолильном ряду. Кочешков К. А., Панов Е. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 718—722

Разработан метод синтеза $Ar_2Pb(OCOR)_2$ (I) из Ar_3Pb в (II) ($Ar =$ *п*-$CH_3C_6H_4$); получены I с $R = CH_3$(Ia) и с $R = (CH_3)_2CH$. Из Ia синтезирован $ArPb(OCOCH_3)_3$ (III), который переведен в триметакрилат *п*-толилсвинца (IV). 7,5 *г* II постепенно вносят в 75 *мл* конц. HNO_3. Реакционная смесь нагревается в течение нескольких минут и охлаждается. Выпавший $Ar_2Pb(NO_3)_2$ отсасывается и промывается водой; растворяется в 80 *мл* спирта и спирт. р-ром KOH (2,2 *г* в 25 *мл*) переводится в Ar_2PbO (V), выход 5,25 *г*. Растворением 3,2 *г* V в 3 *мл* лед. CH_3COOH получают Ia, выход 64%, т. пл. 209—210°. Аналогично получают Iб, выход 48,3%, т. пл. 202—203°. При нагревании в течение 1 часа (120—140°) 1,2 *г* II с 2,2 *г* изомасляной к-ты получают 0,41 *г* Iб. Для получения III в теплый р-р 1,59 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ 45 *мл* лед. CH_3COOH вносят 2,5 *г* Ia. Через 24 часа к реакционной смеси прибавляют 1,9 *мл* 2,62 н. спирт. р-ра HCl, выход *п*-$CH_3C_6H_4HgCl$ 86%. Фильтрат оставляется в вакуум-эксикаторе над щелочью. Закристаллизовавшийся остаток (2—2,2 *г*) кристаллизуют из 6 *мл* горячего этилацетата, подкисленного каплей CH_3COOH, выход III 67%, т. пл. 86—88°. При кристаллизации из C_6H_6 в-во кристаллизуется с 1 молекулой р-рителя. IV образуется при добавлении 0,39 *мл* метакриловой к-ты к р-ру 0,36 *г* III в 1,5 *мл* абс. спирта, выход 42%, разлагается выше 120° не плавясь. *п*-Толилплюмбоновая к-та (VI) получается при смешивании р-ра 0,5 *г* III в 10 *мл* абс. спирта с 12 *мл* 5%-ного NH_4OH, выход 60%. При кипячении VI с конц. HCl образуется толуол. При обработке VI метакриловой к-той образуется IV. В. Сазонова

955. **Свинцовоорганические и ртутьорганические соединения индена и флуорена. Дан, Циммер, Браухич** (Organo-Blei-Verbindungen und Organo-Quecksilber-Verbindungen des Indens und Fluorens. D'Ans Jean, Zimmer Hans, Brauchitsch Matthias v), Chem. Ber., 1955, 88, № 10, 1507—1510 (нем.)

Взаимодействием Ar_3PbCl (I) и Ar_2PbCl_2 (II) ($Ar = C_6H_5$) с RLi[9-литийфлуореном (III) и 3-литийинденом (IV)] получают малостойкие соединения $RPbAr_3$ (V) и R_2PbAr_2 (VI). При действии избытка RMgBr или RLi на $PbCl_2$ не удалось получить соединений типа R_4Pb; $HgCl_2$ в этих условиях также не дает R_2Hg. К суспензии 0,01 моля I в 100 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям при перемешивании 20 *мл* 0,5 н. р-ра III. Избыток III удаляют 100 *мл* влажного эфира, осадок отфильтровывают, эфир отгоняют в вакууме. Выход V (R = флуоренил) 75%, т. пл. 118—120° (из бзл. + петр. эф.). Через р-р V в C_6H_6 при нагревании пропускают HCl (15 мин.), получают Ar_2RPbCl, т. пл. ~160° (разл., из бзл.). Аналогичным образом из I и IV синтезируют V (R = инденил), выход 75%, т. пл. 122°. 0,01 моля II смешивают с 40 *мл* 0,5 н. III, через 1 час эфир испаряют, встряхивают со 100 *мл* теплого абс. C_6H_6; из фильтрата отгоняют в вакууме C_6H_6, закристаллизовавшееся масло промывают смесью абс. эфира и петр. эфира. Выход неочищ. VI (R = флуоренил) 30%, т. пл. 138—140° (из бзл. + петр. эф.). В таких же условиях II и IV дают VI (R = инденил), т. пл. 107—110° (разлагается при перекристаллизации). К суспензии 27 *г* $HgCl_2$ в 200 *мл* абс. эфира прибавляют 100 *мл* 1 н. р-ра IV, выделяют из эфир. р-ра RHgBr (R = инденил), выход 9%, т. пл. 118°. Работу проводят в атмосфере N_2. Э. Углова

956. **О строении оловофосфорорганических соединений. Арбузов Б. А., Гречкин Н. П.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 440—442

Подтверждается образование $RP(O)(OR)(OSnR'_3)$ (I) при р-ции $(RO)_3P$ (II) и R'_3SnJ (III) (Malatesta L., Gazz. chim. ital., 1950, 80, 527), а не $R'_3SnP(O)(OR)_2$ (Докл. АН СССР, 1947, 57, 353). II претерпевает арбузовскую перегруппировку, образуя $RP(O)(OR)_2$ (IV), который с III дает I и RJ. 1 моль $(C_2H_5)_2SnJ_2$ (V) и 2 моля IV ($R = C_2H_5$) при 125° дают C_2H_5J (выход 72%) и $[C_2H_5P(O)(OC_2H_5)O]_2Sn(C_2H_5)_2$ (VI), выход колич. т. пл. 261—263°. VI получают из II ($R = C_2H_5$) и V. Из 2 молей $C_6H_5(C_2H_5)P(O)(OC_2H_5)$ и 1 моля V получают $[C_6H_5(C_2H_5)P(O)O]_2Sn(C_2H_5)_2$ (VII), выход 78%, т. пл. 292—294°, который получают также из $C_6H_5P(OC_2H_5)_2$ и V. При гидролизе VII с конц. HCl получают $C_6H_5(C_2H_5)POH$. При нагревании до 210° 2 молей $(C_6H_5)_2POC_2H_5$ (VIII) и 1 моля $(C_2H_5)_2SnCl_2$ получают $[(C_6H_5)_2P(O)O]_2Sn(C_2H_5)_2$ (IX), т. пл. 346—349°, и $(C_6H_5)_3PO$. Образование IX, по-видимому, связано с внутримолекулярным восстановлением-окислением VIII, что однако не доказано. При гидролизе IX получают $(C_6H_5)_2POH$, выход колич. В. Гиляров

957. **Действительная структура диметиламиноэтиловых эфиров ароматических фосфиновых кислот. Куин, Ро** (The true structure of dimethylaminoethyl esters of aromatic phosphonic acids. Quin Louis D., Roe Arthur), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 11, 1469—1472 (англ.)

Для продуктов р-ции $RC_6H_4P(O)(OAg)_2$ с $ClCH_2\cdot CH_2N(CH_3)_2$ установлена структура $RC_6H_4P(\rightarrow O)O^-\cdot[OCH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]$ (I), а не $RC_6H_4P(\rightarrow O)[OCH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$ (Bost, Quin, Ro, J. Organ. Chem., 1952, 18, 362). При гидролизе I ($R = 4\text{-}NO_2$) получают $HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$. (II) (выделен в виде пикрата). Приводятся данные фармакологич. испытаний I ($R = 4\text{-}NO_2$, 4-Cl, H, 4-CH_3O, 3,4-OCH_2O, 4-F). Для пикрата I ($R = 4\text{-}NO_2$), т. пл. 278° (из CH_3OH). 0,0035 моля I ($R = 4\text{-}NO_2$) нагревают 3 дня с 50 *мл* 10%-ного NaOH при 50°. Насыщают смесь NaCl и экстрагируют гексаном. Водн. р-р

подкисляют HCl (к-той) до pH 8—9, смесь упаривают при 30 *мм* почти досуха, остаток экстрагируют спиртом и фильтруют. Из фильтрата и 0,0079 моля пикриновой к-ты получают пикрат II, выход 69%, т. пл. 195—196° (разл., из сп.). В. Гиляров

958. О реакции диалкилдитиофосфатов с тиовиниловыми эфирами. **Мастрюкова Т. А., Прилежаева Е. Н., Уварова Н. И., Шостаковский М. Ф., Кабачник М. И.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 443—450

Показано, что $(RO)_2PSSH$ (I) легко присоединяются к $CH_2 = CHSR'$ (II) в соответствии с правилом Марковникова с образованием $(RO)_2PSSCH(CH_3)SR'$ (III). Получены следующие III, указаны R, R', выход в %, т. кип. в °С / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, C_2H_5 (IV), 70—75, 109—110/2,5, 1,5290, 1,1392; C_2H_5, C_4H_9 (V), 66, 109—110/2, 1,5198, 1,0965; C_2H_5, $C_4H_9OCH_2CH_2$, 80, 123—125/3, 1,5125, 1,0940; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, 78, 113—115/2, 1,5070, 1,0556; *изо*-C_4H_9, C_4H_9, 90, 121—122/2, 1,5052, 1,0384; *изо*-C_4H_9, $C_4H_9OCH_2CH_2$, 60—80, 124—126/3, 1,5012, 1,0422. Строение III доказано их синтезами на примере IV и V из $(C_2H_5O)_2PSSK$ (VI) и $CH_3CH(SR)Cl$ (VII), а также р-цией расщепления III с $HgCl_2$ в спирте, при которой образуются $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ (VIII), R'SHgCl (IX), $(RO)_2PSSHgCl$, которая диспропорционируется при очистке в $[(PO)_2PSS]_2Hg$ (X), а также 2 моля HCl, которые количественно титровались 0,1 н. NaOH. Для получения IV к 0,068 моля II ($R = C_2H_5$) прибавляют при т-ре 60—62° 0,05 моля I ($R = C_2H_5$). Перемешивают 30 мин., оставляют на 12 час., после чего разгоняют. Остальные III получают аналогичным образом. 0,09 моля VII ($R = C_2H_5$) добавляют по каплям к 0,05 моля VI в 25 *мл* эфира. Нагревают 3 часа при 40°, отфильтровывают KCl и из фильтрата получают IV, выход 62%. Аналогичным путем из VII ($R = C_4H_9$) и VI получают с выходом 71% V. Из 0,0036 моля IV и 0,0081 моля $HgCl_2$ в 11 *мл* 96%-ного спирта получают VIII, выход 92,9%, HCl выход 97,7%, 0,8 *г* IX ($R' = C_2H_5$) и 0,7 *г* X ($R = C_2H_5$), т. пл. 121—122° (разл., из бзл.). С. Иоффе

959. Синтез некоторых фосфорорганических соединений и исследование их влияния на свойства минеральных масел. **Санин П. И., Шер В. В.**, Докл. АН СССР, 1956, 107, № 4, 551—553

Синтезированы Ва- и Ni-соли к-ты $(RO)_2PSSH$ (I), дисульфиды $[(RO)_2PSS]_2$ (II) и $[(C_{18}H_{27}O)_2POO]_2Ba$ (III) и испытано их влияние на свойства минер. масел. Для I приведены R, т. кип. в °С / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: *н*-C_4H_9, 121,0—122/2,5, 1,4940, 1,0689; *изо*-C_5H_{11}, 147,0—148,0/2,5, 1,4887, 1,0354. Для I ($R = н$-C_8H_{17}) т. пл. 79,5—80,5°. Перечисляются в-ва, R, т. пл. в °С, влияние на образование лака на поршне двигателя ПЗВ в баллах и на коррозию Pb-пластинки в *г* / *м*²: для минер. масла без добавок 4,5 балла, коррозийность 46,0 *г* / *м*²: для I, Ва-соль, C_4H_9, 136,0—138,0, 4,5, 33,6; C_5H_{11}, 179,0—180,0, 4,5, 41,8; $C_{10}H_{21}$, —, 1,5, 0,9; $C_{18}H_{37}$, 99,0—100,0, 1,0, 1,7; $C_7H_{15}(C_9H_{19})CHCH_2$, —, 1,5, 5,1; Ni-соль, C_4H_9, 16,0—16,5, 3,5, 5,6; C_5H_{11}, 23,5—24,5, 3,5, 6,4; $C_{10}H_{21}$, 20,0—21,0, 1,5, 11,0; $C_{18}H_{37}$, 50,5—51,5, 0,5, 3,6; К-соль, $C_{18}H_{37}$, 165,0—167,0, 1,0, 50,0; для II, C_4H_9, —, 5,0, 97,1; $C_{18}H_{37}$, 39,0—40,0, 4,0, 4,3; для III, —, ~200, 0,5, 137,7. Ва-соли I получают из $Ba(OH)_2$ и I, Ni-соли из К-соли I и $NiSO_4$; II получают окислением I йодом в щел. среде. Основным носителем антикоррозийных свойств солей I является сера. I с длинными радикалами нормального строения показали высокую активность в качестве депрессоров. В. Гиляров

960. Реакция трихлорфосфазосульфонарилов со спиртами. **Кирсанов А. В., Шевченко В. И.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 504—510

Взаимодействие $ArSO_2N = PCl_3$ (I) со спиртами идет по разным направлениям и зависит от природы арильного радикала и условий р-ции. Первый атом хлора I реагирует со спиртом быстрее, чем последующие, при этом сначала образуется неустойчивое молекулярное соединение с HCl, которое в течение 60—90 мин. при 5—9° выделяет 0,8 *г-экв* HCl, со скоростью отвечающей р-ции первого порядка, и переходит в $ArSO_2N = PCl_2(OR)$ (II). В случае проведения р-ции без удаления HCl взаимодействие протекает по ур-нию: $I + CH_3OH \rightarrow CH_3Cl + ArSO_2NHPOCl_2$ (III), при этом взаимодействие с HCl объясняется схемой: II ($R = CH_3$) + $HCl \rightarrow CH_3Cl + ArSO_2N = PCl_2(OH)$. Большой избыток спирта приводит к образованию $ArSO_2N = P(OR)_3$ (IV), легко превращающегося под влиянием HCl в $ArSO_2NHP(O)(OR)_2$ (V). II ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) получен добавлением к р-ру 0,25 моля I ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) в 500 *мл* сухого эфира при охлаждении, в токе CO_2, при 2—5° р-ра 0,29 моля CH_3OH в 100 *мл* эфира и последующим нагреванием (3 часа), выход 66,8%, т. пл. 82—83°. III ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) получен из 0,01 моля I ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) в 20 *мл* C_6H_6 и 0,01 моля CH_3OH в 10 *мл* C_6H_6 при стоянии в течение недели в закрытой колбе, выход 76,5%. При добавлении к р-ру 0,03 моля I ($Ar = C_6H_5$) в 50 *мл* C_6H_6 при охлаждении в токе CO_2 р-ра 0,03 моля CH_3OH в 30 *мл* C_6H_6 (т-ра 2—5°) получен II ($Ar = C_6H_5$), бесцветная жидкость с содержанием чистого в-ва ~68%. II ($Ar = o$-$CH_3C_6H_4$) получен с выходом 62%. Состав и строение доказаны аналитич. данными и превращением в IV. III ($Ar = C_6H_5$) получен из 0,1 моля I ($Ar = C_6H_6$) в 150 *мл* сухого эфира и 0,1 моля CH_3OH в 50 *мл* сухого эфира (0—2°), выход 81%, т. пл. 131—132°. Р-ция с I ($Ar = o$-$CH_3C_6H_4$) в аналогичных условиях протекает с выходом 43,6%. Метоксилированием 0,002 моля II в 20 *мл* бензола CH_3ONa (из 0,004 моля Na и 20 *мл* CH_3OH) при 3—5° и последующим нагреванием в течение 30 мин. при 60° получены IV (Ar, выход в %): α-$C_{10}H_7$, 80,5; C_6H_6, 90,2; *o*-$CH_3C_6H_4$, 65,6. Гидролизом 0,01 моля II ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) 100 *мл* воды получена α-$C_{10}H_7SO_2NHPO(OH)$-(OCH_3), выход 61,4%, т. пл. 95—99°, т. разл. 105°. α-$C_{10}H_7SO_2N = PCl(OCH_3)_2$ (VI) получен добавлением к р-ру 0,01 моля II ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$) в 30 *мл* C_6H_6 р-ра 0,01 моля CH_3OH в 20 *мл* C_6H_6 при стоянии (15 дней, 20°) без доступа влаги воздуха, выход 34,8%, т. пл. 138—140° (из бзл.). Гидролизом 0,01 моля VI в 5 *мл* воды при 40° 1 н. р-ром NaOH и последующим подкислением получена V ($Ar = \alpha$-$C_{10}H_7$), выход 82%, т. пл. 164—165. Действием на 0,003 моля I большого избытка спирта (10 *мл*) (1 час, 20°) образуется от 9,6 до 37,5% IV и от 21,5 до 50,3% V. С C_2H_5OH в тех же условиях образуется от 26,4 до 34,1% IV и от 22,7 до 45,6% V. При проведении р-ции в течение суток при 20° образуется V с выходом до 80%. З. Крайц

961. Действие хлорангидрида и ангидрида уксусной кислоты на алкильные эфиры мышьяковистой кислоты. **Камай Гильм, Хисамова З. Л.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 411—416

Показано, что $(RO)_2AsOR'$ (I) и $(RO)_3As$ (II) взаимодействуют с CH_3COCl на холоду с разогреванием, образуя хлорангидриды диалкилмышьяковистых к-т $(RO)_2AsCl$ (III) и $RO'As(OR')Cl$ (IV). II реагируют с $(CH_3CO)_2O$ при нагревании, образуя смешанные ангидриды диалкилмышьяковистых и уксусной к-т $(RO)_2$·$AsOCOCH_3$ (V). II получены путем нагревания As_2O_3 с соответствующими спиртами (приведены R, т. кип. в °С / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_3H_7, 97—98/13, 1,4391, 1,1132; *изо*-C_4H_9, 116—117/12, 1,4390, 1,0568; *н*-C_4H_9, 109/4, 1,4428, 1,0683; *н*-C_6H_{13}, 159/2, 1,4502, 1,0119. Путем взаимодействия ROH с $R'OAsCl_2$ в присутствии безводн. пиридина в эфире получены следующие I (приведены

R′, R, т. кип. в °C / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, C_3H_7, 92—93/19, 1,4423, 1,1325; C_2H_5, C_4H_9, 110—113/9, 1,4542, 1,1262; C_3H_7, C_4H_9, 112—112,5/14, 1,4438, 1,0930. 20 *г* II ($R = C_3H_7$) смешаны в перегонной колбе Арбузова с 6,2 *г* CH_3COCl. Смесь нагрета, 110°, 30 мин. При разгонке собраны фракции: до 50°/13 *мм* — 16,5 *г* уксуснопропилового эфира и 73—75°/10 *мм* — 13,8 *г* III ($R=C_3H_7$), $n^{20}D$ 1,4683, d_4^{20} 1,2447. По сходной методике получены следующие III и IV (приведены R, R′, т. кип. в °C / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): III, C_3H_7, 73—75/10, 1,4683, 1,2447; C_4H_9, 110—112/10, 1,4569, 1,2401; *изо*-C_4H_9, 108—111/25, 1,4639, 1,2276; *н*-C_6H_{13}, 140—143/2, 1,4642, 1,0960; IV, C_2H_5, C_3H_7, 72—73/10, 1,4672, 1,2987; C_3H_7, C_4H_9, 96—96,5/14, 1,4630, 1,2280; III легко омыляются водой, по схеме $2(RO)_2AsCl + 3H_2O \longrightarrow As_2O_3 + 4ROH + 2HCl$; со спиртами в присутствии безводн. пиридина образуют I. 20 *г* II ($R = C_4H_9$) и 6,8 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревались на масляной бане (7 час., 140—146°). При разгонке собраны фракции: до 30°/20 *мм* — в основном $CH_3COOC_4H_9$ и с т. кип. 125—126°/10 *мм* — 14,2 *г* V ($R = C_4H_9$), $n^{20}D$ 1,4483, d_4^{20} 1,1803. Аналогично получены следующие V (приведены R, т. кип. в °C / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *изо*-C_4H_9, 111—112/12, 1,4420, 1,1554; *н*-C_6H_{13}, 146—148/5, 1,4520, 1,0954; V легко гидролизуются влагой воздуха. Взаимодействие II с CH_3COOH протекает сложно. Ю. Бундель

962. О действии некоторых алкоксипроизводных на триалкоксистибины и диалкоксихлорстибины. **Арбузов Б. А., Самойлова О. Д.**, Изв. АН СССР, 1955, № 3, 435—440

Частичной переэтерификацией $Sb(OC_2H_5)_3$ (I) с эквимолекулярным кол-вом высшего спирта R′OH (не выше $C_6H_{13}OH$) получают $Sb(OC_2H_5)_2OR'$ и $Sb(OC_2H_5)(OR')_2$. Переэтерификация идет также при действии RCOOR′ и лед. CH_3COOH. Диалкоксихлорстибины при действии высших спиртов обменивают алкоксигруппы. Весь опыт проводят в колбе А.Е. Арбузова при нагревании. 18 *г* I и 4,5 *г* *н*-C_4H_9OH (при т-ре 110—115°) дают 4,9 *г* $Sb(OC_2H_5)_2(OC_4H_9\text{-}н)$ (II), т. кип. 109—110°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4902, d_4^{20} 1,3990, 3,2 *г* $Sb(OC_2H_5)(OC_4H_9\text{-}н)_2$, т. кип. 129—130°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861, d_4^{20} 1,3051 и $Sb(OC_4H_9\text{-}н)_3$ (III), т. кип. 140—141°/7 *мм*, аналогично (при 120—125°) получают (перечисляются эфир, т. кип. в °C / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $Sb(OC_2H_5)_2(OC_5H_{11}\text{-}изо)$, 120—121/6, 1,4856, 1,3452, $Sb(OC_2H_5)(OC_2H_{11}\text{-}изо)_2$ (IV), 136—137/3, 1,4815, 1,2630; $Sb(OC_2H_5)_2(OC_6H_{13}\text{-}н)$, 151—152/4, 1,4840, 1,3313, $Sb(OC_2H_5)(OC_6H_{13}\text{-}н)_2$, 171—172/4, 1,4743, 1,1982. Из 4,9 *г* II при 150—160° (20 мин.) получают 2,9 *г* I и 1,6 *г* III. Аналогично диспропорционируется IV. При взаимодействии 4 *г* I и 6 *г* $CH_3COOC_4H_9\text{-}н$ (V) (110—115°, 1 час) выделяют 0,6 *г* III. Из 5 *г* I и 8 *г* $CH_3COOC_5H_{11}\text{-}изо$ синтезируют в этих условиях $Sb(OC_5H_{11}\text{-}изо)_3$, выход 82,4%, т. кип. 156—157°/6 *мм*, d_4^{20} 1,1885, выделяют $CH_3COOC_2H_5$ (VI). I и $C_6H_5COOC_6H_5$ (140—150°, 30 мин.) дают $Sb(OC_6H_5)_3$, выход 77,4%, т. кип. 238—242°/4 *мм*, т. пл. 99—101°, и $C_6H_5COOC_2H_5$. На 10 *г* I действуют 2,3 *г* лед. CH_3COOH, отгоняют при 35—40°/90 *мм* спирт. Остаток промывают эфиром $Sb(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$, т. пл. 50—51°, разлагается при 100—110° с выделением VI. 12 *г* $Sb(OC_2H_5)_2Cl$ и 6,8 *г* V нагревают при 110—115°, выход $Sb(OC_4H_9\text{-}н)_2Cl$ 90%, т. кип. 147—148°/10 *мм*, d_4^{20} 1,5066. Таким же образом получают $Sb(OC_5H_{11}\text{-}изо)_2Cl$, выход 89,5%, т. кип. 140—141°/3 *мм*, d_4^{20} 1,3891, а $Sb(OC_4H_9\text{-}н)_2Cl$ переводят в $Sb(OC_6H_{13}\text{-}н)_2Cl$, выход 79,1%, т. кип. 170—172°/3 *мм*. Э. Углова

963. Третичные моно- и дифторалкилы в магнийорганическом синтезе. **Петров А. Д., Сущинский В. Л., Шебанова М. П.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 510—512

Изучена р-ция конденсации третичных моно- и дифторалкилов с $CH_2=CHCH_2Cl$ (I), $CH_3CH_2CH_2Cl$ и $CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$ в присутствии Mg. Показано, что выход в 2,5—3 раза выше, чем в р-циях с аналогичными хлоралкилами. Исходные $(CH_3)_3CC(CH_3)_2F$ (II), $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2F$ (III), $(CH_3)_3CC(C_3H_7)(CH_3)F$ и $[CH_3CH_2C(CH_3)F]_2$ получают в медной аппаратуре (реактор и холодильник); загружают сухой лед и ацетон, при —40° помещают безводн. HF и приливают по каплям олефин (перемешивание, т-ра не выше —30°), избыток HF удаляют, пропуская N_2 при 0—10°. Выход монофторидов 30—60%, дифторида 22%. Полученные смеси и второй компонент синтеза приливают к Mg в эфире при т-рах +40 и —30°. Из I и II синтезируют $(CH_3)_3CC(CH_3)_2CH_2CH=CH_2$, выход 10,3%, т. кип. 156,3°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4311, d_4^{20} 0,7706. III в присутствии Mg дает $[(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2]_2$ с выходом 18%, т. кип. 218°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4406, d_4^{20} 0,7904. Получены также (перечисляются соединения, выход в %, т. кип. в °C / *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$, 24, 151/745, 1.4156, 0,7360; $CH_2=C(CH_3)CH_2C(\text{трет-}C_4H_9)(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, 42, 81/9, 1,4526, 0,806; $CH_2=CHCH_2C(\text{трет-}C_4H_9)(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, 36,4, 175/750, 1,4386, 0,7698; $(CH_2=CHCH_2C(C_2H_5)CH_3)_2$ (IV), 37, 146/145, 1,4625, 0,8205. IV окисляют 3%-ным р-ром $KMnO_4$, идентифицируют HCOOH и $(HOOCCH_2C(CH_3)\text{-}C_2H_5)_2$. Конденсируют $[CH_3CH_2C(CH_3)Br]_2$ с избытком I, выделяют 4,5,6-триметилоктадиен-1,5, т. кип. 176—178°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, d_4^{20} 0,8002 (при окислении идентифицируют $CH_3COC_2H_5$, HCOOH и триметилпентан-4-оновую к-ту). Э. Углова

964. 2,2,2-трифторэтилнитрогуанидин. **Милани, Сколник, Эванс** (2,2,2-trifluoroethylnitroguanidine. Milani Virgil, Skolnik Sol, Evans Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2903 (англ.)

2,2,2-трифторэтилнитрогуанидин (I) получен при обработке N-нитро-S-метилпсевдотиомочевины (II) 2,2,2-трифторэтиламином (III). 0,0747 моля II и 0,151 моля III, разбавленного 2 *мл* воды, кипятились 6 час., затем добавлено 0,0222 моля III и смесь дополнительно нагревалась 7 час. Избыток III и вода удалялись в вакууме, а остаток кристаллизовался из 90 *мл* горячей воды (pH 6), выход I 94%, т. пл. 147—148°; восстановлением 0,0134 моля I над 0,125 *г* Pd-черни в 62 *мл* 15%-ной CH_3COOH (20°, 12 час) и обработкой фильтрата 0,0134 моля пикриновой к-ты в 25 *мл* абс. спирта получен 2,2,2-трифторэтилгуанидинпикрат т. пл. 183—193° (из сп.); нитрат, т. пл. 134—136° (получен при обработке 0,054 моля пикрата 10 *мл* 20%-ной HNO_3). Р. Стерлин

965. Три-(трифторметил)-стибиновая кислота и ее производные. **Эмелеус, Мосс** (Tristrifluoromethyl antimonic acid and its derivatives. Emeléus H. J., Moss J. H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 24—28 (англ.)

Реакция $(CF_3)_3SbCl_2$ (I) с водой приводит к образованию $I \cdot H_2O$ (II) и $I \cdot 2H_2O$ (III). Получена к-та $H(CF_3)_3Sb(OH)_3$ (IV), являющаяся уникальной по своей устойчивости и растворимости своих солей. Действием HCl и HBr на ее пиридиновую соль $C_5H_5N \cdot H(CF_3)_3Sb(OH)_3$ (V) получены соответствующие галоидные производные. 0,616 *г* I смешаны с 0,0167 *г* H_2O, избыток I откачивается. II очищен сублимацией, т. пл. 51°. Для получения III 1,124 *г* I смешаны с 19,4 *г* H_2O. В р-ре III подвергается обратимому гидролизу. Водн. р-р I с избытком Ag_2O дает $Ag(CF_3)_3Sb(OH)_3$ (VI), для которой выделен ком-

плекс с C_6H_6. Водн. р-р **VI** с $C_5H_5N\cdot HCl$ дает **V**, с HCl—р-р **IV**. 0,144 *г* **V** в ацетоне с избытком HBr дают 0,198 *г* $C_5H_5N\cdot H(CF_3)_3SbBr_3$ (**VII**), 0,2 *г* **VII** в ацетоне с избытком конц. HCl дают 0,177 *г* $C_5H_5N\cdot H(CF_3)_3SbCl_3$; 0,469 *г* **I** реагируют с избытком NOCl при —10°; избыток NOCl отсасывается при—50°. Выход $NO[(CF_3)_3\ SbCl_3]$ 0,531 *г*. 0,05 *г* **VII** с ~2 *мл* безводн. HF дают $C_5H_5N\cdot H\cdot(CF_3)_3SbF_3$. И. Белецкая

966. Амиды фторсульфиновой кислоты. Гёринг, Фойгт (Über Amide der Fluorsulfinsäure. Goehring Margot, Voigt Günter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 1050—1054 (нем.)

Изучена р-ция SOF_2 (**I**) с NH_3 и аминами. Избыток **I** с NH_3 образует $OS(F)NH_2$ (**II**), легко полимеризующийся в $[OS(F)NH_2]_x$. Первичные амины с **I** дают OS(F)NHR (**III**), отщепляющие HF с образованием RNSO (**IV**). Вторичные амины с **I** дают устойчивые $OS(F)NR_2$(**V**). Р-ции проводились в спец. аппаратуре, защищенной от влаги, в токе N_2. В колбу, содержащую 750 *мл* Cl_2F_2C (**VI**), насыщ. **I** при—78°,добавляют из капельной воронки при перемешивании р-р NH_3 в **VI** до образования кристаллич. масс. Далее реакционную массу медленно нагревают до 20°. Получено 1 *г* в-ва, содержащего 5,6 *ммоля* **II** и 7,8 *ммоля* NH_4F. Р-ция с аминами проводилась в тех же условиях в эфире с 20—50 *мл* амина (3—6 час.). Из **I** и пиперидина получены $OS(F)NC_5H_{10}$, т. кип. 91,5—92°/14 *мм*. Получены также **V**, где $R = C_2H_5$, т. кип. 63—65°/20 *мм*; **IV**, где $R = C_4H_9$, т. кип. 35—36°/20 *мм*, 116°/760 *мм*. З. Крайц

967. Восстановление ферроценом трифенилметилкарбонийиона. Хоторн (The ferrocene reduction of the triphenylmethyl carbonium ion. Hawthorne M. Frederick), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 363 (англ.)

Показано, что ферроцен (**I**) восстанавливает трифенилметилкарбонийион до радикала трифенилметила, окисляясь при этом до феррициниумкатиона. $2{,}9\cdot10^{-3}$ моля $(C_6H_5)_3CCl$ и $4{,}3\cdot10^{-3}$ моля **I** в 20 *мл* CH_3NO_2 (пропускание сухого O_2) встряхивают 0,5 часа. После добавления 100 *мл* CH_2Cl_2, удаления $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ промыванием водой и испарения р-рителя из остатка получают перекись трифенилметила, выход 16%, т. пл. 184—185° (из CH_2Cl_2-пентана), 150 *мг* **I** и смесь не идентифицированных продуктов. Н. Волькенау

968. Синтез алкилферроценов. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 262—264

С помощью 10-кратного избытка амальгамированного Zn и конц. HCl в лед. CH_3COOH ацилферроцены восстановлены в алкилферроцены (приведены выход в%, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): ацетилферроцен до этилферроцена, 67, 108—109/5,5, $n^{20,5}D$ 1,6017, $d_4^{20,5}$ 1,2469; диацетилферроцен (**I**) до диэтилферроцена (**II**), 40—50, 123—124/5,5, 1,5803, 1,1787; дипропионилферроцен (**III**) до дипропилферроцена, 70, 137—138/5, 1,5619, 1,1244; дибутирилферроцен (**IV**) до дибутилферроцена, 60, 164—165/6, 1,5511, 1,1086; дибензоилферроцен (**V**) до дибензилферроцена, 60, т. пл. 101,5—102,5° (из петр. эф.). **III**, **IV** и **V** получены взаимодействием соответствующих хлорангидридов и $AlCl_3$ с ферроценом в CS_2 (даны выход в %, т. пл. в °C): **III**, 40, 53—54 (из петр. эф.); **IV**,40,74—75 (из петр. эф.); **V**, 70, 101—102 (из 50%-ного сп.). Показано, что синтезированные алкилферроцены окисляются хиноном до алкилферрициниумкатионов, которые могут быть снова восстановлены с помощью $SnCl_2$. Высказано предположение, что во всех синтезированных диалкилферроценах алкильные группы стоят в разных C_5H_5-кольцах. Для **II** это вполне достоверно, так как положение CH_3CO-групп в **I** известно. Н. Волькенау

969. О некоторых 1,1′-дизамещенных ферроценах. Римшнейдер, Хельм (Über einige 1,1′-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens. Riemschneider Randolph, Helm Dietrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 155—161 (нем.)

Синтезированы некоторые 1,1′-дизамещ. производные ферроцена (**I**) с заместителями, содержащими асимметрич. С-атом. Так взаимодействием 1,1-диацетилферроцена (**II**) с C_2H_5MgBr получены стереоизомерные 1,1′-ди-(α-окси-α-*втор*-бутил)-ферроцены: (**IIIа**), т. пл. 101°, и (**IIIб**), т. пл. 116°. Одно из этих в в является мезо-, другое — рацемич. формой. Из **II** с CH_3MgJ и 1,1′-дибензоилферроцена (**IV**) с C_6H_5MgJ получены 1,1′-ди-(α-оксиизопропил)-ферроцен (**V**) и 1,1′-ди-(оксибензгидрил)-ферроцен (**VI**) соответственно. Показано, что смесь **IIа** и **IIб** легко дегидратируется, образуя смесь стереоизомерных 1,1′-ди-(α,β-диметилвинил)-ферроценов:(**VIIа**), т. пл. 39°, $n^{41}D$ 1,6155, $n^{25}D$ 1,6235 (экстраполировано); (**VIIб**) — маслообразен, $n^{25}D$ 1,6221. При дегидратации **V** образуются только полимеры $(C_{16}H_{18}O_{1,5}Fe)_x$. При восстановлении **IV** $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ получен 1,1′-ди-(фенилизопропоксиметил)-ферроцен (**VIII**). Авторам не удалось осуществить для **I** р-цию Фриделя—Крафтса с $(COCl)_2$, *изо*-C_3H_7Cl, C_2H_5Br, $C_6H_5CH_2Cl$. Показано, что **I** реагирует с *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$. Найдено, что **I** конденсируется с отщеплением воды с CH_2O, образуя соединение $(C_{10}H_8Fe)_2(CH_2)_2$, т. пл. 189—190°, и с C_6H_5CHO, образуя $(C_{10}H_8Fe)_2(CHC_6H_5)_2$, т. пл. 258—261°, и $C_{10}H_9Fe$-$CHOH\cdot C_6H_5$. При действии Br_2 в кипящем CCl_4 **I** окисляется до феррициниумбромферрата $C_{10}H_{10}Br_4Fe_2$, который с помощью $SnCl_2$ в разб. HCl может быть восстановлен в **I**. В эквимолекулярных кол-вах Br_2 и **I** при 0° образует темно-фиолетовый продукт. К 0,075 моля $AlCl_3$ в 30 *мл* CS_2 прибавляют 0,03 моля **I** и 0,066 моля CH_3COCl в 50 *мл* CS_2, кипятят 90 мин., и получают после разложения льдом с HCl (к-той) и извлечения продукта бензолом **II**, выход 60%, т. пл. 131° (из бзл.). **II** получают также из **I** и CH_3COBr и $(CH_3CO)_2O$ с выходами 38 и 54%. Тем же методом из 0,23 моля $AlCl_3$ в 60 *мл* CS_2, 0,06 моля **I** и 0,125 моля C_6H_5COCl в 100 *мл* CS_2 (кипячение 2 часа) получают **IV**, выход 53%, т. пл. 105—106° (из бзл.). К р-ру CH_3J (из 0,033 моля Mg и 0,033 моля CH_3J) в 30 *мл* эфира прибавляют 0,01 моля **II** в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, разлагают 10%-ным р-ром NH_4Cl с примесью Na_2SO_3 и получают **V**, выход 56%, т. пл. 124° (из лигр.). Из 0,02 моля **II** в 50 *мл* C_6H_6 и C_2H_5MgBr (из 0,062 моля Mg и 0,06 моля C_2H_5Br) в 15 *мл* эфира получают в тех же условиях смесь **IIIа** и **IIIб**, которую разделяют кристаллизациями из петр. эфира и лигроина. Взаимодействием 0,003 моля **IV** в 25 *мл* C_6H_6 с C_6H_5MgJ (из 0,01 моля Mg и 0,001 моля C_6H_5J) в 25 *мл* эфира синтезируют **VI**, т. пл. 179—181° (из спирта кристаллизуется с 1 молекулой C_2H_5OH). 7 *г* смеси **IIIа** и **IIIб** нагревают с 0,05 *г* $KHSO_4$ (30 мин., 120—150°) и получают смесь **VIIа** и **VIIб**, т. кип. 172—176°/4 *мм*, которую разделяют кристаллизацией из CH_3OH (**VIIв** получают испарением маточного р-ра). 4 *г* **IV** восстанавливают (4 часа) $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ (из 5 *г* Al и 150 *мл* C_3H_7OH), смесь разлагают 10%-ной HCl, извлекают продукт C_6H_6 и получают **VIII**, выход 2,5 *г*, т. пл. 90—94° (из петр. эф.). Н. Волькенау

970. Синтез меркаптанов и дисульфидов, меченных радиоактивным изотопом серы. Васильева В. Н., Гурьянова Е. Н., Ж. общ. химии., 1956, **26**, № 3, 677—684

Описан синтез следующих соединений, меченных S^{35}: C_4H_9SH (**I**), $C_6H_5CH_2SH$ (**II**), *n*-$CH_3C_6H_4SH$ (**III**), $(n\text{-}CH_3C_6H_4S)_2$ (**IV**), *n*-$CH_3OC_6H_4SH$ (**V**), $(n\text{-}CH_3OC_6H_4S)_2$ (**VI**), *n*-$C_6H_5C_6H_4SH$ (**VII**), C_2H_5OCSSK (**VIII**), $(C_2H_5S)_2$ (**IX**), $(C_4H_9S)_2$ (**X**), $(C_6H_5CH_2S)_2$ (**XI**), $(n\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$ (**XII**), $(C_6H_5S)_2$ (**XIII**) и $(n\text{-}C_6H_5C_6H_4S)_2$ (**XIV**). **I** и **II** синтези-

рованы действием на *н*-C_4H_9Br или $C_6H_5CH_2Cl$ спирт. р-ра $NaHS^*$. Последний готовили или пропусканием H_2S^* через спирт. р-р C_2H_5ONa, или растворением меченой серы в спирт. р-ре C_2H_5ONa с последующим пропусканием через р-р обычного H_2S. К спирт. р-ру $NaHS^*$ (5 *г* Na в 100 *мл* сп.) осторожно добавляли соответствующее галоидное соединение, затем нагревали 2–3 часа на водяной бане. Реакционную смесь выливали в воду, выделяющиеся меркаптаны собирали и перегоняли. Всю работу по получению $NaHS^*$ вели в атмосфере N_2. Выход **I** 80—90%, выход **II** 75%. **III** получен по методу Тиц-Скворцовой и др. (РЖХим, 1954, 32374), выход 20—25%. Наряду с **III** образуется **IV**, который синтезировали также окислением щел. р-ра **III** $K_3Fe(CN)_6$. Выход **IV** по этому способу ~90%. **V** получен из **VIII** и *п*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$, промежуточно образующийся *п*-метоксифениловый эфир этилксантогеновой к-ты разлагали спирт. р-ром KOH. Выход **V** ~70%, т. кип. 80—90°/4—5 *мм* рт. ст. Окислением **V** $K_3Fe(CN)_6$ получен **VI**. **VIII** получали по схеме: спирт. р-р $Na_2S^* + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3^* \xrightarrow{HCl} H_2S^* + CS_2^* + NaCl$; $CS_2^* + C_2H_5OK \rightarrow$ **VIII**. Всю работу проводили в атмосфере N_2. Спец. опытами установлено, что все три атома S в $Na_2CS_3^*$ равноценны. **VII** с выходом 70% получали восстановлением **XIV** Zn-пылью и H_2SO_4. **XIV** синтезировали из *п*-бифенилдиазонийхлорида по методу, описанному для получения **V**. При гидролизе бифенилового эфира этилксантогеновой к-ты вместо соответствующего меркаптана образуется **XIV**. **IX** синтезировали по схеме: $Na_2S + S^* \xrightarrow{C_2H_5OH} Na_2S_2^*$; $Na_2S_2^* + 2C_2H_5J \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5S^*S^*C_2H_5 + 2NaJ$. Выход **IX** ~80%. По такому же способу из *н*-бутилбромида получен **X**, из хлористого бензола — **XI** с выходами по 90%, а из *п*-хлорнитробензола **XII** с выходом 40—50%. **XII** образуется в виде трех кристаллич. форм. Авторы выделяли форму с т. пл. 179°. **XIII** получен прибавлением при охлаждении к эфир. р-ру C_6H_5MgBr эфир. р-ра $S_2^*Cl_2$ и разложением образующегося комплекса водой, подкисленной HCl, выход 30%, т. кип. 190—195°/10 *мм*, т. пл. 60,5°. Наряду с **XIII** образуется дифенилмоносульфид, который отделяется при перегонке в вакууме. Описанные соединения получены в кол-вах порядка десятков грамм с общей активностью 1—5 *мкюри*.

А. Рекашева

971. **Радиоактивные стереоизомеры сульфамидов: право- и левовращающие N_1-фенилэтилацетилсульфаниламиды с S^{35}. Самдаль, Чельберг** (Sulfamides stéréoisomériques radioactifs: N_1-phényléthylacétylsulfanilamide dextrogyre et lévogyre avec S^{35}. Samdahl Bjarne, Kjelberg Arve), C. r. Acad. sci. 1956, **242**, № 19, 2367—2369 (франц.)

В продолжение изучения свойств оптич. изомеров сульфаниламидов (РЖХим, 1956, 58018), авторы синтезировали $C_6H_5CH(C_2H_5)CONHS^{35}O_2C_6H_4NH_2$-*п* (**I**). Полученная р-цией $H_2S^{35}O_4$, $(CH_3CO)_2O$ и ацетанилида ацетилсульфаниловая к-та превращена действием PCl_5 и затем NH_3 в ацетилсульфаниламид (**II**), *а* 3,7 *мкюри/г*, *d*- и *l*-изомеры **I** получены действием хлорангидридов *d*- и *l*-фенилэтилуксусной к-ты на **II** с последующим гидролизом конц. HCl в спирте. *d*-**I**, т. пл. 190—200°, $[\alpha]^{22}D + 91,0°$ (*c* 0,6166, ацетон), *а* 2,5 *мкюри/г*; *l*-**I**, т. пл. 190—200°, $[\alpha]^{22}D - 90,0°$ (*c* 0,7333, ацетон), *а* 2,4 *мкюри/г*. Был синтезирован также радиоактивный сульфаниламид, т. пл. 164,5—165,5°, *а* 5,6 *мкюри/г*.

В. Райгородская

---

972 К. **Экспериментальная органическая химия. Маккензи** (Experimental organic chemistry. Mackenzie Charles Augustus. Prentice-Hall, 1955, 260 p., ill., 3.75 doll.) (англ.)

---

973 Д. **Алкилирование и полимеризация олефиновых углеводородов эфирами минеральных кислот. Цигуро Г. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

974 Д. **Исследование карбоната гликоля. Конденсация с аминоспиртами и первичными и третичными диаминами. Использование четвертичных аммониевых солей. Рока-д'Уйтеса** (Contribution à l'étude du carbonate de glycol. Condensation avec les amino-alcools et les diamines primaires, tertiaieres. Les utilisations des sels d'ammoniums quaternaires. Roca d'Huyteza Marie Castan de Planard), Thèse. Ing.-doct., Paris, 1954, 57 ff. ill. Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47. Suppl. théses, 1954, № 10, 161 (франц.)

975 Д. **О некоторых новых азометиновых производных. Флёри** (De quelques nouveaux dérivés azométhiniques. Fleury Jean-Pierre. Thèse. Ing.-doct., Strasbourg, 1954, 141 p.), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 163 (франц.)

976 Д. **Необычные реакции метилвинилнитрозамина и β-хлорэтилметилнитрозамина. Уоркман** (Unusual reactions of methylvinylnitrosamine and β-chloroethylmethylnitrosamine. Workman Wesley Ray. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1733 (англ.)

977 Д. **Некоторые химические свойства алифатических оксамидинов. Гофман** (Some chemical properties of the aliphatic oxamidines. Hoffman Warren Eugene. Doct. diss., Univ. Buffalo, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1723—1724 (англ.)

978 Д. **Конденсация непредельных карбонильных соединений с 1,2-аминомеркаптанами, 1,2-диаминами и тиоамидами карбоновых кислот. Мушкало Л. К.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1956

979 Д. **1,3-диоксолениевые и 1,3-диоксониевые соли — новый класс циклических, третичных оксониевых солей. Боденбеннер** (Über 1 (Eins), 3-Dioxolenium-und 1,3-Dioxoniumsalze, eine neue Klasse cyclischer, tertiärer Oxoniumsalze. Bodenbenner Kurt. Diss., Phil. F. Marburg, 1953, 90 Bl., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 11, 804 (нем.)

980 Д. **Расщепление некоторых гетероциклических эфиров натрием в жидком аммиаке. Оливер** (The cleavage of some heterocyclic ethers by sodium in liquid ammonia. Oliver Gene Leech. Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2019 (англ.)

981 Д. **Производные некоторых 2-алкилпиперидинов. Паркин** (Derivatives of some 2-alkylpiperidines. Parkin Bernard Arthur, Jr. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2415 (англ.)

982 Д. **Синтез некоторых производных 2- и 5-фенилпиримидинов и 2- и 5-бензилпиримидинов. Негеле** (The synthesis of some substituted 2- and 5-phenylpyrimidines and 2- and 5-benzylpyrimidines. Naegele Edward Wister, Jr. Doct. diss., Temple Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2414—2415 (англ.)

983 Д. **Химия пиримидо [4,5-b]-хинолинов. Календа** (The chemistry of the pyrimido [4, 5-b]-quinolines. Kalenda Norman Wayne. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2013 (англ.)

984 Д. Химия 5(4)-имидазолонов. Кер (Bidrag til 5(4)-imidazolonernes kemi. Doktorafhandling-Autoreferat. Kjaer Anders), Kemisk, 1955, **36**, № 5, 37—39 (дат.)

985 Д. Получение и реакции 2-фенил-3-*н*-алкил-4-оксотиазолидинов. Шмолька (Preparation and reactions of 2-phenyl-3-*n*-alkyl-4-oxo-thiazolidines. Schmolka Irving R. Doct. diss., Polytechn. Inst. Brooklyn, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1175 (англ.)

986 Д. Азопроизводные цианиновых красителей. Федорова И. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1956

987 Д. Производные оксазолопиримидина и тиазолопиримидина, родственные ксантинам. Кайзе (Oxazolopyrimidine and thiazolopyrimidine derivatives related to the xanthines. Kaiser Carl. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2024 (англ.)

988 Д. Исследования в области синтеза производных бенз-2,1,3-тиодиазола. Чжао Чжи-чжун Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, Л., 1956

989 Д. Прямой синтез алкил- и алкенилгалоидсиланов. Сметанкина Н. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1956

990 Д. Взаимодействие α-окисных соединений с органохлорсиланами. Романцевич М. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Львовск. ун-т, Львов, 1956

991 Д. Синтез и гидролиз производных арилфосфиновой кислоты. Спенсер (Synthesis and hydrolysis of derivatives of arylphosphonic acids. Spencer Arthur T. Doct. Diss., New York Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2417 (англ.)

992 Д. Взаимодействие некоторых галоидопроизводных с серебряными солями диалкилфосфористых кислот. Красильникова Е. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

993 Д. Получение некоторых фторированных олефинов, содержащих трифторметильную группу. Тейлор (The preparation of certain fluoroolefins containing the trifluoromethyl group. Taylor Robert Edward. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 710 (англ.)

994 Д. Перфторалкилцинковые соединения. Бергман (Perfluoroalkyl zinc compounds. Bergman Elliot. Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 972 (англ.)

995 Д. Получение некоторых соединений, содержащих сполна фторированную винильную группу. Лайликуист (The preparation of certain compounds containing the perfluorovinyl group. Lilyquist Marvin Russell. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 702—703 (англ.)

996 Д. Изучение реакций некоторых галогидированных кислот и эфиров с литийорганическими соединениями. Мак-Грат (A study of the reactions of certain halogenated acids and esters with organolithium compounds. McGrath Thomas F. Doct. diss. Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 703—704 (англ.)

997 Д. Реакция ацетиленовых и алленовых соединений с карбонилами кобальта. Гринфильд (The reaction of acetylenic and allenic compounds with cobalt carbonyls. Greenfield Harold. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 699 (англ.)

См. также раздел ***Промышленный органический синтез* и рефераты:** Соединения алифатич. 668, 752, 753, 762, 781, 787, 788, 1479, 2790; алициклич. 789; ароматич. 454, 466, 754, 766, 768, 770, 771, 779, 785, 786, 790, 1479, 2173, 2306, 2307, 2312; гетероциклич. 751, 2308, 2311, 2313, 2315—2317; элементорганич. 755, 774, 1505, 1507; с мечеными атомами 759

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

998. 1,3-бензилиден-ди-*n*-толилсульфонил-DL-арабит. Зиссис, Рихтмайер (1,3-O-benzylidene-2,5-di-O-*p*-tolylsulfonyl-DL-arabitol. Zissis Emmanuel, Richtmyer Nelson K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5188—5189 (англ.)

Описанный ранее (РЖХим, 1956, 68423) 1,3-бензилиден-4,5-ди-*n*-толилсульфонил-D-арабит является в действительности 1,3-бензилиден-2,5-ди-*n*-толилсульфонил-D-арабитом (I), т. пл. 136°, $[\alpha]^{20}D$ —10,3° (*c* 1,1; C_5H_5N), оптическим антиподом вещества (II), полученного Греве (РЖХим, 1955, 5666). Рацемат **I** и **II**, т. пл. 152—154° (из хлф.-*н*-пентана), оптически неактивен. Полученный авторами ранее частично тозилированный 1,3-метилен-D-арабит (т. пл. 161—163°), по-видимому, является 1,3-метилен-2,5-ди-*n*-толилсульфонил-D-арабитом. В. Зеленкова

999. Синтез D-арабинозы-1-^{14}C и D-рибозы-1^{14}C. Лаланн, Смит-Хьелланн (The synthesis of D-arabinose-1-^{14}C and D-ribose-1-^{14}C. Laland S. G., Smith-Kielland I.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 3, 393—396 (англ.)

Необходимые для некоторых биохим. исследований D-арабиноза с $C^{14}_{(1)}$ (I) и D-рибоза с $C^{14}_{(1)}$ (II) синтезированы циангидринным методом из D-эритрозы (**III**). В отличие от известных работ (Isbell и сотр., J. Research Natl. Bur. Standards, 1952, 48, 163) разделяют не эпимерные альдоновые к-ты (**IV**), а конечные сахара (методом хроматографии на бумаге). Выводы предыдущих авторов о влиянии природы катализатора на соотношение образующихся **IV** не подтвердились и образовалась преимущественно D-арабоновая к-та (**V**). Для увеличения выхода D-рибоновой к-ты (**VI**) смеси **IV** эпимеризовали по методу Фишера, однако степень эпимеризации достигала лишь 20%. К 11 *мг* KOH и 20,6 *мг* $K^{14}CN$ (1 *μкюри*, содержащий 9 *мг* KOH) в 3 *мл* воды замораживают твердой CO_2 + ацетон, прибавляют р-р 80 *мг* **III**, $[\alpha]^{20}D$ —19,8° (*c* 6,86; вода) в 1 *мл* воды и затем 160 *мг* твердой CO_2, дают смеси оттаять, выдерживают при 0° 20 час., при ~20° 2 дня. Через р-р, нагретый до 50°, пропускают воздух, выпаривают досуха (вакуум). Остаток растворяют в 1 *мл* воды, прибавляют 15 *мл* спирта и через 4 дня (0°) сливают р-р и K-соли **IV** промывают спиртом и эфиром (3×10 *мл*). Свободные **IV**, полученные пропусканием р-ра K-солей через амберлит IR-120 (H) (**VII**) и выпариванием в вакууме досуха, нагревают в запаянной трубке с 0,07 *мл* пиридина + 0,75 *мл* воды (130°, 2 дня), разбавляют 10 *мл* воды, снова обрабатывают **VII**, выпаривают досуха и лактонизируют нагреванием (90°, 1 час, 0,01—0,001 *мм*). Лактоны растворяют в 3,5 *мл* воды, восстанавливают 800 *мг* 5%-ной Na-амальгамы, для поддержания pH прибавляют 117 *мг* $(COOH)_2$ и 133 *мг* $(COONa)_2$, смесь взбалтывают 3 часа (0°), затем оставляют на 12 час. (20°), пропускают через **VII** и амберлит IR-4B (OH); полученный р-р содержит 11,4 *мг* **I** и 9,5 *мг* **II** (колориметрич. определение (Euler, Hahn,

Svensk kem. tidskr., 1946, 58, 251), общий выход 25% на $K^{14}CN$, его лиофилизируют, остаток растворяют в 0,4 *мл* воды и аликвотную часть (0,1 *мл*) хроматографируют на бумаге (ватман № 3, р-ритель: вода-бутанол-спирт-NH_3, 49; 45; 5; 1). Дан график распределения радиоактивности на хроматограмме (два пика не идентифицированы). Выделены 6 *мг* **I** и 1,8 *мг* **II**. **I** гомогенна в системах: бутанол-CH_3COOH-вода (4:1:5) и феноле, насыщ. водой; **II** — в последней системе. Активность **I** $3{,}24 \cdot 10^6$ и **II** $3{,}07 \cdot 10^6$ *имп/мин* в 1 *мг*.
В. Зеленкова

1000. Синтез и свойства 5-фосфата D-ксилофуранозы. Барнуэлл, Сондерс, Уотсон (Synthesis and characterization of D-xylofuranose-5-phosphate. Barnwell J. L., Saunders W. A., Watson R. W.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 711—715 (англ.)

Описан улучшенный способ синтеза 5-фосфата D-ксилофуранозы (**I**). 5,25 *г* 1,2-изопропилиден-D-ксилозы обезвоживают отгонкой с бензолом, растворяют в 60 *г* 2,6-лутидина (**II**), р-р охлаждают до $-20°$ и в течение 10 мин. прибавляют 15 *г* сухого дифенилфосфорхлоридата; через 2 суток (5°), отфильтровывают хлоргидрат **II**, фильтрат выпаривают, извлекают $CHCl_3$, выход 5-дифенилфосфата 1,2-изопропилиден-D-ксилофуранозы (**III**) 93%, т. пл. 102,2—102,4° (из CCl_4), $[\alpha]^{20}D +10{,}8°$ (*c* 2,21; хлф.). 2,0 *г* **III** восстанавливают с Pt (из PtO_2) в лед. CH_3COOH, разбавляют водой и гидролизуют (pH $1{,}5 \pm 0{,}2$, 80°, 2 часа), нейтрализуют $Ba(OH)_2$ до pH 8,5, из р-ра осаждают 4 объемами спирта Ва соль **I**, выход 90%. Получены также ди-Na-соль, $[\alpha]^{20}D + 10°$ (*c* 2,0; вода pH 7,2) → $-1{,}0°$ (5 дней), ди-К-соль **I**, $[\alpha]^{20}D + 13{,}4°$ (*c* 2,09; вода pH 8,9), дибруциновая соль **I**, $[\alpha]^{20}D - 37{,}8°$ (*c* 2,02; хлф.), и дистрихниновая соль **I**, $[\alpha]^{20}D - 33{,}2°$ (*c* 1,02; вода).
И. Лишанский

1001. Синтез α-D-глюкозы-2-C^{14}, α-D-маннозы-2-C^{14} и α-D-галактозы-2-C^{14}. Исбелл, Фраш, Шафер (Synthesis of α-D-glucose-2-C^{14}, α-D-mannose-2-C^{14} and α-D-galactose-2-C^{14}. Isbell Horace S., Frush Harriet L., Schaffer Robert), J. Res. Nat. Bur. Standarts, 1955, **54**, № 4, 201—203 (англ.)

Улучшен описанный раньше метод синтеза гексоз с C^{14}-атомом в положении 2 из пентоз (D-арабинозы-1-C^{14} (**I**) и D-ликсозы-1-C^{14} (**II**)) действием нерадиоактивного NaCN. Из продуктов р-ции **I** (680 *μкюри*) с NaCN выделена кристаллич. Ва-соль D-глюконовой-2-C^{14} к-ты (**III**), $3H_2O$ (339 *μкюри* + 71 *μкюри* на носителе=60,3% активности **I**). Из маточного р-ра выделен кристаллич. γ-лактон D-манноновой-2-C^{14} к-ты (**IV**) (126 *μкюри*); прибавлением носителя выход по радиоактивности увеличивается до 173 *μкюри*=25,4% активности **I**. Часть Ва-соли **III** (400 *μкюри*) превращена по методу Исбелла и др. (J. Res. NBS, 1952, 48, 183) в δ-лактон D-глюконовой-2-C^{14} к-ты (**V**), который восстановлен амальгамой Na (**VI**) в присутствии кислого оксалата Na (**VII**) до α-D-глюкозы-2-C^{14} (**VIII**) (314 *μкюри*+17 *μкюри* на носителе = 82,8% активности **III** или 49,9% **I**). α-D-манноза-2-C^{14} (**IX**) получена восстановлением **IV** посредством **VI** в присутствии **VII** (185 *μ кюри*+20 *μкюри* на носителе = 69,7% активности **IV** или 17,7% **I**). Из β-**II** действием NaCN и $NaHCO_3$ синтезирована D-галактоновая-2-C^{14} к-та (**X**) в виде кристаллич. Са-соли с 5 H_2O. **II** получена восстановлением γ-лактона D-ликсоновой-1-C^{14} к-ты (**XI**). Активность Са-соли **X** = 46,5% исходного **XI** (593 *μ кюри* + 299 *μ кюри* = 892 *μ кюри*). В р-ре после выделения **X** осталась Са-соль D-талоновой-2-C^{14} к-ты. α-D-галактоза-2-C^{14} (**VII**) получена из Са-соли **X** восстановлением с помощью **VI** в присутствии **VII**. Активность **XII** — 621 *μ кюри* = 77,3% Са-соли **X** или 35,9% **XI**.
Р. Шерешевская

1002. Действие анионообменных смол на восстанавливающие сахара. Тертон, Пачу (The effect of anion exchange resins on reducing sugars. Turton C. N., Pacsu Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1959—1061 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1954, 27071) найдено, что при действии амберлита IRA-400 (ОН-форма) (А-ОН) на смесь D-глюкозы (**I**) и D-фруктозы (**II**) образуется в небольших кол-вах D-манноза (**III**). В этих же условиях из **III** образуется **I** и **II**. При действии А-ОН на **I**, **II** или **III** образуется также D-псикоза (D-рибогексулоза) идентифицированная в виде фенилозазона, т. пл. 175,5—177°, дан рентгеновский спектр. Таким образом превращение сахаров происходит по ранее предложенному ендиольному механизму. Сахара значительно адсорбируются на А-ОН и могут быть десорбированы превращением смолы в карбонатную форму. При длительной адсорбции сахаров на А-ОН происходит образование к-т, из числа которых хроматографически идентифицированы гликолевая и молочная к-ты.
И. Лишанский

1003. Водорастворимое производное кверцетина. Хартвих (Ein wasserlösliches Derivat des Quercetins. Hartwich Walter W.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 4, 207—211 (нем.)

Разработан метод приготовления и очистки кверцетина (**I**) и его водорастворимого производного. 21,0 *г* **I**, 10,5 *г* рутина (**II**) и 12,3 *г* гексаметилентетрамина (**III**) нагревают до кипения в 210 *мл* глицерина. Образуется темно-коричневый р-р, pH 8,6; смешивается с водой в любых отношениях. 100 *мл* этого р-ра размешивают с 400 *мл* смеси: спирт-эфир (1 : 1). Через 24 часа декантируют, промывают 200 *мл* спирта, фильтруют, промывают 200 *мл* спирта и сушат при 37° (защищают от света). Получают 14,5 *г* сухого комплекса **I**, разлагается при 170—180°. Р-р **I**+**II**+**III** в воде (1 : 5) имеет состав: **I**—2%, **II**—1%, **III**—1,2% и глицерин 10%, pH 7,5. Пригоден для парентерального применения. 1 *г* **I** растирают с 3 *мл* глицерина, нагревают до растворения (100°) и разбавляют водой.
Г. Челпанова

1004. Строение монометилен- и диметилен-D-глюкозы. Шайлук, Ханиман, Таймелл (The structure of mono-O-methylene-and di-O-methylene-D-glucose. Shyluk W. P., Honeyman John, Timell T. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1202—1206 (англ.)

Строение 1,2-метилен-α-D-глюкофуранозы (**I**) доказано превращением 1,2-изопропилиден-3,5,6-тримезил-α-D-глюкофуранозы (**II**) и 1,2-изопропилиден-3,5,6-три-*n*-тозил-β-D-глюкофуранозы (**III**) в соответствующие производные **I**, идентичные с соединениями, полученными ацилированием монометилен-α-D-глюкофуранозы. Тем самым подтверждена и структура 1,2; 3,5-диметилен-α-D-глюкофуранозы (**IV**), так как известно (Hough и др., J. Chem. Soc., 1952, 1525), что ОН-группа у $C_{(6)}$ в **IV** свободна и при наличии фуранозного цикла вторая CH_2-группа должна занимать положение 3,5. 6-ацетилдиметилен-D-глюкозу, полученную по известному методу (см. ссылку выше), дезацетилируют $(CH_3O)_2Ba$ в CH_3OH, выделенную **IV** (13 *г*) нагревают со 175 *мл* 2%-ной HCl (к-ты) (100°, 1 час), р-р пропускают через амберлит IR-4B, выпаривают в вакууме до 42 *мл*, извлекают этилацетатом (**V**) (8×70 *мл*), водн. слой снова выпаривают до сиропа (2,73 *г*), глюкозу (**VI**) удаляют сбраживанием дрожжами (30°, 36 час.), после обработки суперцелем фильтруют, деионизируют фильтрат амберлитами IR-4B и IR-120, упаривают до сиропа (1,95 *г*), из которого кристаллизуется 0,24 *г* **I**, т. пл. 147—148° (из сп.), $[\alpha]^{22}D - 6{,}2°$ (*c* 1,2; вода); не восстанавливает реактив Шаффера и Сомоги. Из

первых 4 фракций ранее полученного этилацетатного экстракта при выпаривании выделяется 6,8 *г* **IV**, из других 4—3,6 *г* сиропа, который растворяют в 10 *мл* воды и снова извлекают **V** (2×10 *мл*), удаляют **VI**, выпаривают, сироп растворяют в спирте и выделяют еще **I** (всего 5,8%). Р-р 4,4 *г* моноацетонглюкозы (**VII**) в 8 *мл* теплого C_5H_5N взбалтывают при охлаждении с 5,5 *мл* CH_3SO_2Cl; через 42 часа (20°) прибавляют дважды (с промежутком в 15 мин.) по несколько капель воды, затем еще 20 *мл* воды и получают **II** (90,5% технич.), т. пл. 162,5—163,5° (из хлф. и *н*-C_5H_{12}), $[\alpha]^{22}_D -20.4°$ (*c* 1,8; C_5H_5N). К 4,4 *г* **VII** в 10 *мл* C_5H_5N прибавляют при охлаждении 16 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, через 4 дня (20°) приливают воду по каплям с охлаждением и выделяют **III** (81,6%), т. пл. 129—130° (из сп.), $[\alpha]^{22} D -4,3°$ (*c* 1,4; хлф.). 2,75 *г* параформальдегида (**VIII**) и 2,5 *г* **II** в 10 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (~90°), медленно прибавляют 0,75 *мл* H_2SO_4, выдерживают 80 мин., по охлаждении прибавляют 20 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$ (2×20 *мл*), упаривают (вакуум, 50°) до сиропа и получают 1,2-метилен-3,5,6-тримезил-α-D-глюкофуранозу (**IX**) (60%), т. пл. 104,5—105,5° (из хлф.-C_5H_{12}), $[\alpha]^{22} D -13,4°$ (*c* 1,4; C_5H_5N). Аналогичной реакцией **III** с **VIII** (H_2SO_4 прибавляют при 0°) получают 1,2-метилен-3,5,6-три-*n*-тозил-α-D-глюкофуранозу (**X**) (84% технич.), т. пл. 134,5—135 (из хлф.-*н*-C_5H_{12}), $[\alpha]^{22} +9,8°$ (*c* 1,2; хлф.). 0,152 *г* **I** в 0,32 *мл* C_5H_5N с 0,2 *мл* CH_3SO_2Cl за 40 час. (20°) дает **IX** (0,16 *г*). 0,15 *г* **II** в 0,35 *мл* C_5H_5N при медленном прибавлении 0,55 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ за 3 дня дает 0,18 *г* **X**. В. Зеленкова

1005. **Влияние замещения хлором в ацетильной группе при C_2 на некоторые свойства пентаацетатов глюкозы. Лемьё, Брайс, Хьюбер** (The effect of chlorine substitutions at the C_2-acetoxy group on some properties of the glucose pentaacetates. Lemieux R. U., Brice Carol, Huber G.), Canad. J. chem. 1955, **33**, № 1, 134—147 (англ.)

Методами поляриметрии и изотопного обмена изучены скорости аномеризации и параллельно протекающего обмена ацетильной группы при $C_{(1)}$ ($C_{(1)}$ — АГ) в пентаацетатах D-глюкозы с ацетатными ионами реакционной среды (0,5 *M* р-р H_2SO_4 в смеси CH_3COOH : $(CH_3CO)_2O$ = 1 : 1), характеризующего легкость разрыва связи между $C_{(1)}$ и ацетильной группой. Исследовано поведение α- и β-форм пентаацетил-D-глюкозы, 2-хлорацетилтетраацетилглюкозы, 2-дихлорацетилтетраацетилгюкозы, 2-трихлорацетилтетраацетилглюкозы, меченных C^{14} в карбониле у $C_{(1)}$ — АГ. Обнаружено, что у β-форм скорость обмена больше скорости аномеризации, но с введением атомов Cl в $C_{(2)}$ — АГ и увеличением их кол-ва скорость обмена сильно снижается, что объясняется уменьшением влияния $C_{(2)}$ — АГ на диссоциацию $C_{(1)}$ — АГ (из-за уменьшения нуклеофильности карбонильного кислорода в $C_{(2)}$ — АГ). В случае α-форм скорости аномеризации и обмена одинаковы, а введение атомов Cl в $C_{(2)}$ — АГ не приводит к столь резкому замедлению обмена. С увеличением кол-ва атомов Cl в $C_{(2)}$ — АГ снижается и скорость аномеризации, но в меньшей степени, чем скорость обмена. Предполагается, что аномеризация α → β происходит через образование карбониевого иона, стереоконфигурация которого благоприятствует образованию β-формы при взаимодействии со средой. Аномеризация же β → α протекает через образование 12-α-циклич. карбониевого иона, перегруппировку в карбониевый ион с зарядом у $C_{(1)}$ (иной стереоконфигурации, чем при переходе α → β) и последующее взаимодействие со средой. И. Лишанский

1006. **О тиобензгидразиде L-фукозы. Хольмберг** (Über *l*-Fucosethiobenzhydrazid. Holmberg Bror), Arkiv kemi., 1955, **7**, № 6, 529—534 (нем.)

В продолжение работ по тиобензгидразидам простых сахаров (Arkiv kemi, 1952, **4**, 33) получен тиобензгидразид L-фукозы (**I**) и описаны его р-ции с $FeCl_3$, D,L-α-бромпропионовой к-той (**II**) и H_2CO. К р-ру 0,8 *г* L-фукозы в 10 *мл* воды прибавляют 1 *г* р-ра тиобензгидразида (**III**) в 10 *мл* спирта и через день получают 1,3 *г* **I**; **I** может быть получен из бурой водоросли *Fucus vesiculosus* L., после гидролиза 1 н. HCl (~90°, 4 часа); $C_{13}H_{18}O_4N_2S$, т. пл. 193—195° (разл., из сп.), $[\alpha]^{20} D +36,5°$ (*c* 5,3; пиридин). Смесь теплого р-ра 1,5 *г* **I** в 50 *мл* 50%-ного спирта с 10 *мл* 2*M* $FeCl_3$ выделяет при остывании 0,9 *г* (неочищ.) 5-L-фукотетраоксиамил-2-фенил-1,3,4-тиодиазола (**IV**), $C_{13}H_{16}O_4N_2S$, т. пл. 223—225° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20} D -67°$ (*c* 2; пиридин). Приведены данные рентгеновских спектров **I** и **IV**. 3 *г* **I**, 1 *г* формалина и 20 *мл* 0,5 н. HCl взбалтывают 7 час. и получают 2,1 *г* метилентиобензгидразида L-фукозы (**V**), $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, т. пл. 132—135°, $[\alpha]^{20} D -72,2° \rightarrow -61,1°$ (*c* 5.04; пиридин). Взаимодействием **I** со **II**, а также **V** с тиогликолевой к-той получен ряд в-в с непостоянными свойствами.

В. Зеленкова

1007. **Получение ангидросахаров с помощью щелочных ионообменников. Михель, Баум** (Darstellung von Zuckeranhydriden mit Hilfe von alkalischen Austauschern. Micheel Fritz, Baum Götz), Chem. Ber., 1955, **88**, № 4, 479—481 (нем.)

Разработан метод получения чистых ангидросахаров из β-1-фтор- и β-1-азидосахаров путем взаимодействия их с сильнощел. ионообменниками (выход до 80% теоретич.). В этих же условиях β-1-феноксисахара дают низкий выход. Наиболее подходящим ионообменником оказался амберлит IRA-400 (**I**) (величина зерен 1 *мм*). Перед употреблением его обрабатывают 2 н. NaOH и определяют емкость. β-1-фтор-D-глюкоза (**II**) при ангидридизации на холоду (0,58 *г* **I** и 50 *г* ионита в 50 *мл* воды) дает левоглюкозан (**III**) с выходом 72%. При нагревании происходит более глубокий распад **I** с образованием DL-молочной к-ты. Для получения максим. выхода **II** лучше обрабатывать **I** 5 мин. на холоду, а затем 10 мин. нагревать на водяной бане для разрушения не вступившего в р-цию продукта; кислые продукты р-ции прочно удерживаются **I** и р-р содержит только **III**, который кристаллизуется после упаривания в вакууме, т. пл. 180° (из сп.), $[\alpha]^{20} D -66°$ (*c* 1,8; вода). Р-р 1,3 *г* β-1-азидо-D-глюкозы в 100 *мл* воды нагревают (~95°) и смешивают с нагретой суспензией **I** в 100 *мл* воды, смесь нагревают на водяной бане 20 мин. Из упаренного р-ра кристаллизуется **III**, выход 85%. 2 *г* β-фенил-D-глюкозида прибавляют к нагретой смеси 100 *г* **I** и 200 *мл* воды, нагревают 6 час. (95°), выпариванием фильтрата получают сироп, после ацетилирования которого выделяют триацетат **III**, выход 8%, т. пл. 110° (из сп.), $[\alpha]^{20} D -45,7°$ (*c* 0,75; сп.). α-1-фтор-D-глюкоза в описанных условиях не образует **II**, хотя довольно гладко реагирует с $Ba(OH)_2$. С. Бонди

1008. **Полиэтерификация 2,4;3,5-диметилен-D-глюконовой кислоты. Мелтреттер, Меллис** (The polyesterification of 2,4;3,5-di-O-methylene-D-gluconic acid. Mehltretter C. L., Mellies R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 427—428 (англ.)

Конденсация замещ. 2,4;3,5-диметилен-D-глюконовой к-ты быстро протекает в сухом C_5H_5N в присутствии эквивалентного кол-ва C_6H_5COCl или $(C_6H_5CO)_2O$. Присутствие в р-ре эквивалентного кол-ва воды препятствует полиэтерификации с теоретич. кол-вом C_6H_5COCl. Введение добавочного кол-ва C_6H_5COCl дает

немедленно осадок полимера. Показано, что полиэтерификация проходит также при применении *м*-, *n*-нитро-, 3,5-динитро-, *n*-хлорбензоилхлорида, *n*-толуолсульфохлорида и не проходит с $SOCl_2$, CH_3COCl и $(CH_3CO_2)_2O$. Выделены 2 фракции полиэфира. По данным элементарного анализа и данным определения конечных карбоксильных групп рассчитан молекулярный размер фракций. Полиэфир главной фракции (I) получен с выходом 57%, т. разл. 268°; содержит в среднем 36 основных мономерных единиц. Полиэфир второй фракции (II), т. разл. 240°, имеет меньшую длину молекул и состоит в среднем из 3 мономерных единиц. I растворим в горячем водн. NH_3, $HCONH_2$ и HCOOH с постепенным желатинированием р-ра при стоянии; практически не растворим в воде, C_5H_5N и обычных органич. р-рителях. II растворим в HCOOH и не дает геля при стоянии. Г. Аликберова

1009. Определение структуры редуцирующих дисахаридов окислением тетраацетатом свинца. Перлин (Structure of reducing disaccharides by lead tetracetate oxidation. Perlin A. S.), Analyt. Chem., 1955, № 3, 396—399 (англ.)

Предложен новый метод определения положения глюкозидной связи у редуцирующих дисахаридов, основанный на образовании различных кол-в HCOOH (I) при окислении их $Pb(CH_3COO)_4$ (II). Для окисления необходимо 5 *мг* в-ва; время 5—6 час. В зависимости от нахождения глюкозидной связи в 1,3-1,4- и 1,6-положениях расход II на редуцирующую часть дисахарида составил 1, 2 и 3 моля на 1 моль в-ва. В соответствии с этим для кристаллич. галактобиозы (III), полученной при частичном гидролизе камеди *Acacia pycnantha* (РЖХим, 1955, 40304), предложено строение 3-D-галактопиранозил-D-галактозы, так как при его окислении образуется столько же I, как и при окислении 1,3-ламинарибиозы (IV). Расход II и кол-во I, образующейся при окислении, подтверждает, что дисахариды окисляются II в форме циклич. полуацеталей. При окислении III, IV и мальтозы (1,4-) небольшим избытком II в продуктах р-ции были найдены с помощью хроматографии на бумаге, соответственно ликсоза (0,97 моля), арабиноза (1,07 моля) и эритроза. Окисление 1,6- и 1,4-дисахаридов приводит к образованию лишь незначительного кол-ва пентоз. При окислении дисахаридов (1,3-) образуется H_2CO (V), определяемый колориметрически с хромотроповой к-той, в то время как при окислении дисахаридов (1,4-) V не образуется. При окислении 2-, 3-, 4- и 6-метил-D-галактоз расход II и кол-во I соответствуют величинам, найденным при окислении дисахаридов; это дает возможность установить положение глюкозидной связи у неизвестных дисахаридов, а также определять отдельные дисахариды в смесях. Метод может быть распространен на олигосахариды, редуцирующие части которых сходны с рассмотренными для дисахаридов. Окисление пентозных дисахаридов с положением глюкозидной связи 1,5-, 1,3- и 1,2- приводит к результатам, сходным с полученными при окислении гексозных дисахаридов. Исключением является ксилобиоза (1,4-), что хорошо согласуется с предложенным механизмом окисления, протекающего через образование муравьиных эфиров пентоз и тетроз. А. Юркевич

1010. О частичной этерификации метилглюкозида и глюкозы пальмитиновой кислотой. Асселино (Sur l'estérification partielle par l'acide palmitique du glucoside de mèthyle et du glucose. Asselineau Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 937—944 (франц.)

Имея в виду осуществить синтез сложных эфиров миколевой к-ты и производных сахаров с целью получения в-в, обладающих активностью так называемого «фактора тяжей» (cord factor), исследована более простая р-ция хлористого пальмитоила (I) с метил-α-D-глюкозидом (II) и с глюкозой (III). II (т. пл. 165°) был приготовлен из III и CH_3OH в присутствии Амберлита IR-120 (Cadotte J. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1501). К р-ру 1 моля II в пиридине при небольшом охлаждении по каплям прибавлен р-р 1 моля I в бензоле, через 2 дня продукт выделен и разделен хроматографированием на Al_2O_3. 1-я фракция: метил-6-пальмитоил-α-D-глюкозид (IV), т. пл. 89—90° (из CH_3OH), [α] *D* +61,5° (*c* 1,22, хлф.). Обработкой IV еще одним молем I получают главным образом метил-2,6-дипальмитоил-α-D-глюкозид (V), т. пл. 72—74°, [α] *D* +40° (*c* 1,115, хлф.). Для сравнения с IV приготовлен метил-2-пальмитоил-α-D-глюкозид (VI), для чего из метил-4,6-бензилиден-α-D-глюкозида и I получен метил-2-пальмитоил-4,6-бензилиден-α-D-глюкозид, т. пл. 97—99° (из ацетона), [α] *D* +76° (*c* 1,71, хлф.), который после гидролиза 0,1 н. HCl в ацетоне (50°, 2 часа) дал VI, т. пл. 100—102°, [α] *D* +88° (*c* 1,24 (хлф.), резко отличающийся по своим константам от IV. 2-я фракция соответствует дипальмитоилметилглюкозиду и содержит два в-ва, имеющих идентичные ИК-спектры: одно из них V идентифицировано в виде метил-3,4-диметил-2,6-дипальмитоил-α-D-глюкозида (VII), т. пл. 39—41°, который получен обработкой V CH_3J в присутствии Ag_2O, а также встречным синтезом из метил-2,6-ди-*n*-тозил-α-D-глюкозида (VIII) метилированием, отщеплением тозильных групп обработкой HgNa и последующим ацилированием полученного метилированного сахара с помощью I. Кроме того, VII был омылен р-ром NH_3 в CH_3OH и после гидролиза 5%-ной HCl идентифицирован хроматографией на бумаге, как 3,4-диметил-D-глюкоза, R_G 0,66. Из этой же фракции выделено в-во, которому приписано строение метил-3,6-дипальмитоил-α-D-глюкозида (IX), т. пл. 50—53°, [α] *D* +44° (*c* 1,45; хлф.). Действием двух молей *n*-тозилхлорида (X) на II получена смесь в-в, из которой выделены: VIII, [α] *D* +68° (*c* 2,13, хлф.), метил 6-*n*-тозил-α-D-глюкозид, т. пл. 104—106°, [α]*D* +104° (*c* 1,350, хлф.) и в-во неустановленного строения. Эквимолярные кол-ва I и III дают в тех же условиях смесь; 6-пальмитоил-D-глюкоза (XI), т. пл. 129—132°, [α] *D* +78° (*c* 0,152, диоксан); строение XI автором окончательно не доказано, сравнение с 3-пальмитоил-D-глюкозой (XII), приготовленной действием избытка I на диацетон-D-глюкозу и последующим кислотным гидролизом образовавшейся 3-пальмитоилдиацетон-D-глюкозы, [α] *D* −50°, не дает никаких указаний, так как XI и XII принадлежат к разным рядам (α и β). Получен фенилозазон XI, т. пл. 91—96°; кроме XI получена 2,6-дипальмитоил-D-глюкоза (XIII), т. пл. 95—101°, [α] *D* +26,5° (*c* 1,26, хлф.) с примесью 3(4), 6-дипальмитоил-D-глюкоза, т. пл. 71—75°, [α] *D* +8,4° (*c* 0,925, хлф.), фенилгидразон т. пл. 55—58°. А. Юркевич

1011. Характеристика метил-4,6-бензилиден-α-D-галактозида и 2,3-диметил-D-галактозы. Белл, Гревилл (Characterisation of methyl 4,6-O-benzylidene-α-D-galactoside and of 2,3-di-O-methyl-D-galactose. Bell D. J., Greville G. D.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1136—1140 (англ.)

Физические свойства полученных авторами 2,3-диметил-D-галактозы (I) и ее производных отличались от приведенных в литературе (Robertson, Lamb, J. Chem. Soc., 1934, 1321): [α] *D* I было выше; [α] *D* и показатель преломления метил-2,3-диметил-α-D-галактозида (II) ниже. I охарактеризована по анилиновому производному (III) $C_{14}H_{21}O_5N$, т. пл. 154—155° (из ацетона); $[\alpha]^{17}$ *D* −56.8° (*c* 3,6; сп.) (20 мин.) → +12,1° (121 час., равновесие). Кристаллич. 1,4-лактон 2,3-диметилгалактоновой к-ты (IV) получен окислением I Br_2

в воде (43 часа), перегнан при 0,1 *мм* (т-ра бани 180—190°), очень гигроскопичен; $[\alpha]^{19}$ *D* —48,8° (18 мин.) (*c* 1,9, вода) → —36,2° (270 час., равновесие); по скорости гидролиза **IV** является γ-лактоном. Из **IV** действием NH_3 в CH_3OH (∼20°, 4 дня) получен 2,3-диметил-D-галактонамид $C_8H_{17}O_6N$ (**V**), выход 53%, т. пл. 140° (из. сп.-ацетона), $[\alpha]^{20}$ *D* +13,1° (*c* 2,0; вода). Окислением **I** HNO_3 (*d* 1,5, ∼90°) получен 1,4-лактон 2,3-диметил-D-галактаровой к-ты (**VI**) $C_8H_{12}O_7$, выход 50%, т. пл. 126—126,5° (из эф.), $[\alpha]^{18}$ *D* —55,4° (8 мин.) (*c* 2,0, вода) → —11,0° (370 час., равновесие); по скорости гидролиза **VI** γ-лактон. Из продуктов этерификации **VI** (2% HCl в CH_3OH, кипячение 10 час.) выделен диметиловый эфир 2,3-диметил-D-галактаровой к-ты (**VII**) $C_{10}H_{18}O_8$, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{18}$ *D* +12,7° (*c* 1,0; вода, 7 мин.) → —3,6° (292 часа, равновесие). Из маточного р-ра получено кристаллич. в-во (**VIII**), т. пл. 62—63° (из эф.), $[\alpha]^{18}$ *D* —22,2° (*c* 1,1; вода, 7 мин.) → —4,0° (34 дня): **VIII** является смесью **VII** и метилового эфира **VI**. При действии на **VII** и **VIII** 1,5 н. CH_3NH_2 в CH_3OH (∼20°; 2 дня) получен бисметиламид 2,3-диметил-D-галактаровой к-ты, т. пл. 181—182° (из сп.-эф., 183,5—184,5° исправл.), $[\alpha]^{18}$ *D* —7,7° (*c* 2,5; вода). Кипячением р-ра **VI** и $C_6H_5NHNH_2$ в спирте получают бисфенилгидразид 2,3-диметил-D-галактаровой к-ты $C_{20}H_{26}O_6N_4$, т. пл. 140° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}$ *D* +17°. Чистый α-D-метилгалактозид (**IX**) был получен через посредство тетраацетилпроизводного, $[\alpha]^{19}$ *D* +133° (*c* 6,1; хлф.). После перекристаллизации **IX** из спирта и сушки над P_2O_5 (90—95°/0,01 *мм*) т. пл. 123—125°, $[\alpha]^{17}$ *D*+195,1° (*c* 1,8; вода); на воздухе **IX** образует моногидрат. **IX** превращен в 4,6-бензилиденпроизводное (**X**) $C_{14}H_{18}O_6$, (Freudenberg, Ber., 1928, **61**, 1728; Sorkin, Reichstein, Helv. chim. acta, 1945, **28**, 1), т. пл. 169—170°, $[\alpha]^{17-21}$ *D* +144° (*c* 1,8—1,1; хлф.), +168° (*c* 2,3; CH_3OH). Из **X** получено его 2,3-диацетилпроизводное (Müller и др., Ber., 1939, **72**, 745) $C_{18}H_{22}O_8$, т. пл. 117—118° (из разб. сп.), $[\alpha]^{19}$ *D* +211,5° (*c* 1,5; хлф.). Метилированием **X** $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH в ацетоне получен метил-4,6-бензилиден-2,3-диметил-α-D-галактозид (**XI**) $C_{16}H_{22}O_6$, выход 77%, т. пл. 126,5—127° (из эф.-ацетона), $[\alpha]^{22}$ *D* +170° (*c* 2,0; хлф.). **II** ($C_9H_{18}O_6$) получен из **XI** по методу Робертсона и Лемба (см. ссылку выше); перегонка (0,05 *мм*, т-ра бани 150—173°) дала 3 фракции, которые имели следующие n^{28} *D* и $[\alpha]^{19}$ *D* (хлф.): 1) (10%) —1,4771, +165°; 2) (53%) —1,4773, +167° и 3) (28%) —1,4773 и +167°; $[\alpha]^{19}$ *D* +209° (*c* 2,2; вода): экстраполяцией найден n^{15} *D* 1,4811 и 4,6-динитро-**II**, получен из **II** действием дымящей HNO_3 в $CHCl_3$, $C_9H_{16}O_{10}N_2$, т. пл. 95—95,5° (из сп.), $[\alpha]^{19}$ *D* +114° (*c* 1,6; хлф.). При обработке **II** Zn и Fe в лед. CH_3COOH получают обратно **II**, выход 62%. Метил-2,3-диметил-β-D-галактозид был получен из 4,6-бензилиденпроизводного (Oldham, Bell, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 323) после перегонки (0,05 *мм*)— сироп, $[\alpha]^{18}$ *D*+23,0° (*c* 7,4, вода),—10,7° (*c* 6,8; хлф.), n^{20} *D* 1,4787. **I** получена гидролизом **II**; при хроматографировании на бумаге гидролизат дал одно пятно (бутанол-вода), после сушки над P_2O_5 (40—50°/0,02 *мм*; 4 часа) — гигроскопич. сироп, $[\alpha]^{19}$ *D* +113° (*c* 3,19; вода; *c* определена окислением NaOJ). Р. Шерешевская

1012. Ацетолиз альфа- и бета-метилтетраацетил-D-глюкопиранозидов. Л е м ь ё, Ш а й л у к, Х ь ю б е р (The acetolyses of the alpha and beta-methyl D-glucopyranoside tetraacetates. L e m i e u x R. U., S h y l u k W. P., H u b e r G.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 148—162 (англ.)

Исследован ацетолиз α- и β-форм метилтетраацетил-D-глюкопиранозида (**I**) (среда — 0,5 *M* р-р H_2SO_4 в смеси CH_3COOH: $(CH_3CO)_2O$ = 1 : 1, т-ра 25°). В результате разрыва пиранового цикла в α-**I** образуется метилгексаацетилальдо-глюкоза, а вследствие разрыва глюкозидной связи в α-**I** получается пентаацетат глюкозы (**II**), главным образом β-форма. Константа скорости второй р-ции в 10 раз больше константы скорости первой р-ции. Из β **I** в этих условиях образуются α-**I** и **II** (главным образом β-форма как непосредственно из β **I**, так и из возникшего α-**I**). Приведен расчет конц-ий продуктов р-ций на основании поляриметрич. определений и исследования реакционной смеси методом изотопного разбавления с последующим хроматографированием. В соответствии с ранее предложенным механизмом аномеризации ацетилированных алкилглюкопиранозидов (РЖХим, 1956, 19146) предполагается, что β-**I** образует с кислотным катализатором переходный комплекс, легко преобразующийся в соединение с парой ионов, при распаде которого возникает α-**I**. Ацетолиз же α-**I** протекает через образование карбониевого иона, который взаимодействует с р-рителем, образуя β-**II**. Указывается, что механизм и кинетику аномеризации нельзя исследовать только поляриметрически, как это делалось ранее (Lindberg, Acta chem. scand., 1949, **3**, 1153; 1950, **4**, 1386, 1446), ввиду сложного состава продуктов р-ции.

И. Лишанский

1013. Строение хлорида *изо*-3-карбонамид-N′-D-рибозидопиридиния. В и с к о н т и н и, Х о х, М а р т и, К а р р е р (Struktur des *Iso*-3-carbonsäureamid -N′-D-ribosido-pyridiniumchlorids. V i s c o n t i n i M., H o c h D., M a r t i M., K a r r e r P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 646—648 (нем.)

С помощью нового, усовершенствованного метода определения величины кислородсодержащего цикла в углеводных остатках нуклеозидов (РЖХим, 1956, 39888) исследовано строение синтезированного ранее (РЖХим, 1955, 37376) амида изорибозидоникотиновой к-ты (**I**). 1,5 *мг* **I** и 2,14 *мг* $NaJO_4$ растворяют в 0,1 *мл* воды. Через 4 часа прибавляют р-р 2 *мг* $NaBH_4$ в 0,1 *мл* воды и оставляют на ночь, затем гидролизуют, нагревая 15 мин. с 0,2 *мл* 1 н. HCl. Из разб. до 0,5 *мл* р-ра берут 0,01 *мл* для хроматографии на бумаге. В реакционной массе найдены глицерин и незначительное кол-во этиленгликоля. Отсюда следует что, очевидно, остаток рибозы в этих соединениях находится в форме фуранозы. Этот вывод подтверждается тем, что тетрацетилрибоза (т. пл. 85°), из которой получают **I**, обладает фуранозной структурой. Характер глюкозидной связи между рибозой и амидом никотиновой к-ты установлен окислением $NaJO_4$, при котором β-форма должна была дать диальдегид, идентичный с таковым, получаемым из амида β-глюкозидоникотиновой к-ты (**II**); окисление обоих соединений показало, что для **I** $[\alpha]^{20}$ *D* — 69°, а для **II** $[\alpha]^{20}$*D* + 67°. Неидентичность продуктов окисления делает весьма вероятным, что **I** является хлоридом 3-карбонамид-N′-α-рибозидопиридиния. С. Бонди

1014. Кристаллический бромид 3-карбонамид-N′-D-ксилозидопиридиния. К а р р е р, В и с к о н т и н и, Л ё й т е н е г г е р (Kristallisiertes 3-Carbonsäureamid-N′-D-xylosidopyridiniumbromid. K a r r e r P., V i s c o n t i n i M., L e u t e n e g g e r O.), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1955, Sar. A II, № 60, 134—138 (нем.)

Соли N′-пентозидоникотинамида представляют интерес вследствие их связи с кодегидразами. Кристаллич. бромид 3-карбонамид-N′-β-D-ксилопиранозидопиридиния (**I**) получен из α-ацетобром-D-ксилозы (**II**) и амида никотиновой к-ты (**III**) и последующим омылением образовавшегося триацетата (**IV**). При омылении образуется также другое кристаллич. в-во, по-видимому, изомерное соединение (А). К р-ру 5 *г* D-ксилозы в 25 *мл* пиридина (50°) по каплям прибавляют 18 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 18 час. (—20°) удаляют р-ритель в

вакууме; маслянистый остаток (0°) смешивают с насыщ р-ром HBr в лед. CH_3COOH и перемешивают до полного растворения, через 1 час выделяется **II**; выход 5,3 *г*, т. пл. 100—102°. Р-р 7 *г* **II** в 20 *мл* сухого CH_3CN смешивают с р-ром 2,7 *г* **III** в 1,3 *г* лед. CH_3COOH и 60 *мл* сухого CH_3CN, через 12 час. (37°) кипятят 1 час, удаляют р-ритель в вакууме; выход технич. **IV** 1,75 *г*, $C_{17}H_{21}O_8N_2Br \cdot 2H_2O$, т. пл. 138—139° (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH-C_4H_9OH); R_f 0,33, р-ритель C_4H_9OH : CH_3COOH : вода 20 : 3 : 7. Р-р 11 *г* технич. **IV** в 110 *мл* 5%-ного водн. р-ра HBr нагревают 30 мин. (90°), удаляют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в небольшом кол-ве сухого CH_3OH и выливают в 800 *мл* сухого эфира, осадок переосаждают эфиром из спирта, выход 6,3 *г*. Смесь разделена хроматографией на бумажном порошке, р-ритель бутанол-лед. CH_3COOH-вода 50 : 3 : 7; после прохождения 400 *мл* собраны 400 фракций по 10 *мл*; фракции 240—384 дали после выпаривания **I**, $C_{11}H_{15}O_5N_2Br$, т. пл. 170—171° (разл., из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]$ $D + 4{,}2° \pm 0{,}4°$ (вода). При окислении $NaJO_4$ образуется диальдегид, $[\alpha]$ $D + 54 \pm 1°$. Из фракций 150—240 получено в-во А, выход 0,8 *г*, состав тот же, что у **I**, т. пл. 139—140° (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]$ $D - 44 \pm 1°$ (вода). Предыдущее сообщение см. РЖХим 1955, 37376. Л. Май

1015. Изучение реакции окисления N-гликозидов йодной кислотой. I, II, III, IV. Кавасиро N-glycoside (の過沃度酸々化に就いて. 第 1～4 報. 川城巖), 藥學雜誌, Якагаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 8, 892—894; № 9, 943—946; 1954, **74**, № 1, 33—36; № 4, 328—330 (япон.)

Сообщение I. Степень гидролиза N-гликозидов *м*- и *п*-нитроанилина при окислении HJO_4 в обычных условиях меньше 30%. При таком окислении N-гликозидов, поглощающих точно 5 молей окислителя, выделяется такой же объем HCOOH, как и при окислении самой глюкозы. На основании этих результатов предложен следующий механизм р-ции окисления N-гликозидов HJO_4:

$$RNH\overline{CH\,(CHOH)_n\,CH\,(CH_2OH)\,O} \xrightarrow{JO_4^-} RNH_2 + (n+2)\ HCOOH + HCHO \cdot RNH\overline{CH \cdot (CHOH)_n CH_2O} \xrightarrow{JO_4^-} RNH_2 + (n+1)\ HCOOH + HCHO.$$

Сообщение II. Изучалось действие KJO_4 на *о*-, *м*- и *п*-толуидины, *м*-(**I**) и *п*-нитроанилины (**II**), *о*-, *м*-, и *п*-$H_2NC_6H_4COOH$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NHC_2H_5$, $C_6H_5NHC_2H_5 \cdot HCl$, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ и $(C_6H_5)_2NH$. Все эти соединения, за исключением **I** и **II**, поглощают KJO_4 с такой же скоростью как α-гликоли. График скоростей этих р-ций очень сходен с отрезком кривой скорости поглощения KJO_4 (сверх 5 молей) ариламин-N-гликозидами (**III**). Следовательно после окисления **III** 5 молями KJO_4, окислитель взаимодействует не с HCOOH и HCHO, а с выделившимся ариламином.

Сообщение III. Участок кривой окисления толуидина периодатом в присутствии 5 молей HCOOH (**I**) аналогичен с кривой поглощения KJO_4 при окислении N-гликозидов толуидина. Из этого следует, что поглощение KJO_4 сверх 5 молей в процессе окисления N-гликозилтолуидинов происходит за счет аглюкона. При окислении толуидинов в отсутствие **I** не замечено существенной разницы в скорости поглощения окислителя. Установлено, что $C_6H_5NO_2$ не оказывает влияния на р-цию между *п*-толуидином и KJO_4·$CH_3CONHC_6H_5$ не поглощает KJO_4 (ср. сообщение I).

Сообщение IV. К 1 *г* теофиллин-7-гликозида в 15 *мл* воды добавляют 23 *мл* (0,27 моля) $NaJO_4$ и выдерживают 60 час. при 20°. Получают диальдегидное соединение (**I**), т. пл. 207—208° (разл.; из воды). 1 *г* **I** в 30 *мл* 50%-ного спирта нагревают с 0,5 *г* *п*-$O_2NC_6H_4NHNH_2$ в 30 *мл* 50%-ного спирта, р-р выливают в воду и отфильтровывают моно-(*п*-нитрофенилгидразон)-I (**II**) $C_{18}H_{19}=O_7 \cdot H_2O$, т. пл. 157—158°. (разл.), $[\alpha]^4 D - 95{,}2°$. **II** в кислой среде разлагается на $(CH{=}N\text{-}NHC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$, т. пл. 314° (разл.), свободный $(CHO)_2$, $CH_2OHCHOH$-CHO и теофиллин, как и в случае производного, полученного из метилглюкозида (ср. сообщение III).

Chem. Abstrs, 1953, **47**, 12758; 1954, **48**, № 18, 10630; 1955, **49**, № 3, 1586; № 8, 5305. K. Kitsuta

1016. Структура некоторых нуклеозидов губки. Бергман, Берк (Die Struktur einiger Schwammnucleoside. Bergmann Werner, Burke Derek F.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 4, 127 (нем.)

Из морской губки *Cryptotethia crypta* была выделена смесь нуклеозидов, один из которых (**I**) получен в кристаллич. форме; гидролиз **I** до тимина, образование им трибензоата и расход окислителя при окислении $NaJO_4$ показали, что он является тимин-пентофуранозидом; он получил название спонготимидина (Bergmann, Feenay, J. Organ. Chem. 1951, **16**, 981). Хроматографированием смеси нуклеозидов на дауэкс-1 получено второе однородное в-во, названное спонгоуридином (**II**), так как при гидролизе его HCOOH получен урацил. Применяя гидрирование Na и спиртом в жидком NH_3 и последующий гидролиз пропусканием продукта восстановления через колонку с катионитом дауэкс-50, удалось получить свободный сахар (РЖХим, 1956, 43325) и при помощи хроматографии на бумаге, ионофореза в фосфатном буфере, образования фенилозазона и ИК-спектра последнего установить, что сахар является арабинозой. По медленному окислению $NaJO_4$ и медленному передвижению ионов борного комплекса при ионофорезе на бумаге можно заключить, что **I** является *транс*-соединением, а по уд. вращению $([\alpha]\ D + 15°)$ продукта окисления **I** $NaJO_4$, что это β-гликозид. Отсюда следует, что **I** это тимин-β-арабофуранозид, а **II**, оказавшийся по всем р-циям аналогичным **I**, представляет собой урацил-β-арабофуранозид. С. Болотников

1017. Приготовление чистых моно-, ди- и тригалактуроновых кислот. Ашби, Брукс, Рид (Preparation of pure mono-, di- and tri-galacturonic acids. Ashby T., Brooks T., Reid W. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 13, 360 (англ.)

Чистые моно-(**I**), ди-(**II**) и тригалактуроновые (**III**) к-ты выделены из неочищ. гидролизатов пектиновой к-ты (**IV**) и разделены методом хроматографии. Гидролиз **IV** проведен при pH 5,0 ферментом из *Aspergillus foetidus* (тип Д), который инактивировали нагреванием после полного расщепления **IV**. Р-р 30 *г* неочищ. смеси Na-солей пропущен через колонку (50×4 *см*) с деацидитом FF (формиатная форма), который затем промыт водой, для удаления HCOONa, арабинозы, галактозы и глюкозы. **I**, **II** и **III** последовательно вымыты р-рами 0,2 н., 0,5 н. и 1,0 н. HCOOH. Каждая фракция проверена хроматографией на бумаге, соответствующие фракции соединены, извлечены эфиром для удаления HCOOH и сгущены в вакууме до сиропа, сироп упарен несколько раз с *н*-пропанолом, моногидраты **I**, **II** и **III** отфильтрованы и просушены; микрокристаллич. порошки; выход: 4,1 *г* **I**, 5,6 *г* **II** и 11,6 *г* **III**. Их гомогенность проверена хроматографией на бумаге. А. Лютенберг

1018. Ионофорез углеводов. Часть III. Поведение некоторых амилосахаридов и их реакция с боратными ионами. Фостер, Ньютон-Херн, Стейси (Ionophoresis of carbohydrates. Part III. Behaviour of some amylosacharides and their reaction with borate ions. Foster A. B., Newton-Hearn P. A., Miss, Stacey M.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 30—36 (англ.)

С целью изучения р-ций нейтр. полисахаридов с боратными ионами (БИ) исследован ионофорез на бу-

маге ряда амилосахаридов в различных буферах. Найдено, что в боратном буфере (ББ) с pH 10 амилопектин (I) мигрирует к аноду, не адсорбируясь по пути, в то время, как амилоза (II) со степенью полимеризации 135, 415 и >4000 сильно адсорбируется и ее миграция становится заметной только при конц. 2%. В глициновом (pH 11) и фосфатном (pH 10) буферах перемещение I очень мало, II не перемещается совсем. Ранее было отмечено (РЖХимБх, 1955, 6541), что при электрофорезе р-ра смеси I и II в ББ подвижность обоих компонентов снижается. В настоящей работе найдено, что при ионофорезе на бумаге смеси I и II подвижности их не изменяются. Большая подвижность I по сравнению с II объясняется наличием большего кол-ва нередуцирующих глюкозных остатков со свободными гидроксилами у $C_{(4)}$ и $C_{(6)}$, реагирующими с БИ, и накоплением вследствие этого большого отрицательного заряда. Значительная подвижность II может объясняться иммобилизацией БИ спиральными цепями II. Введение в ББ мочевины снижает адсорбцию II на бумаге. Метод ионофореза в ББ, содержащем 40% мочевины, может быть применен для обнаружения 0,3 γ II в присутствии 10 γ I или 2 γ I в присутствии 2,5 γ II. При ионофорезе полисахаридов (ПС), получающихся действием смеси P и Q-ферментов на 1-фосфат-D-глюкозу, обнаружены компоненты, отличные от находимых в картофельном крахмале. ПС, вырабатываемый *Neisseria perflava* (*N. p.*) и относящийся к типу гликогенов (Abdel-Akher, Smith, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 994), при ионофорезе не мигрирует, что может объясняться сильной адсорбцией на бумаге. Ионофорез проводили по ранее описанному методу (Foster, Chem. a. Ind., 1952, 1050), в течение 4 час. при 500 *в*. ББ с pH 10 содержал 7,44 *г* H_3BO_3 и 4,0 *г* NaOH в 1 *л*. После высушивания при 100—110°, нейтр-ции в смеси вода-C_2H_5OH-HCl (к-та) (10 : 1 : 1) и повторного высушивания бумагу обрабатывали 0,4%-ным р-ром йода в C_2H_5OH. Окраска: I красновато-пурпурная, II синяя, гликогены желто-коричневая, ПС*N.p.* темнокоричневая, α декстрин Шардингера коричневая, β-декстрин Ш-ра желтая. Подвижность (×10^6 *см*^{2} *v*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$): D-глюкоза 2,26÷2,74, мальтоза 0,81÷1,08, II 0,35÷0,57, I 0,51÷÷0,69, гликоген 0,61÷0,90. Часть II см. РЖХим, 1956, 43261. И. Лишанский

1019. **Растворимые в щелочи полисахариды лишайника *Cladonia alpestris* (олений мох). Аспинал, Херст, Уорбертон** (The alkali-soluble polysaccharides of the lichen *Cladonia alpestris* (reindeer moss). Aspinall G. D., Hirst E. D., Warburton Margaret), J. Chem. Soc., 1955, March, 651—655 (англ.)

Лишайник *Cladonia alpestris*, распространенный в Норвегии, состоит на 93% из углеводов и при гидролизе дает галактозу, глюкозу и маннозу. Полисахариды, извлеченные из *C. alpestris* 5%- и 24%-ными р-рами KOH, после метилирования и последующего гидролиза образуют смесь 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозы, охарактеризованной в виде анилида, с 2,3,4,6-тетраметил-D-маннозой, 2,3,6-триметил-D-глюкозой, 2,4,6-триметил-D-галактозой и 2,3-диметил-D-глюкозой. Кроме этого, получаются 2 трудно гидролизуемых продукта А и Б. При жестком гидролизе А дает 2,3,4,6-тетраметил-D-маннозу и 3,4-диметил-D-маннозу. Хроматографически показано также наличие триметил-, диметил- и монометил-D-маннозы. В этих же условиях Б дает смесь метилированных производных D-глюкозы, из числа которых идентифицирована 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза. Таким образом, полисахариды *C. alpestris* имеют сильно разветвленное строение, причем остатки галактозы представляют собой, в основном, концевые группы. И. Лишанский

1020. **Меркаптолиз полисахарида из *Chondrus crispus*. Персивал** (The mercaptolysis of the polysaccharide from *Chondrus crispus*. Percival Elizabeth E.), Chemistry and Industry, 1954, № 48, 1487 (англ.)

Меркаптолизом выделенного ранее полисахарида (Dewar, Percival, J. Chem. Soc., 1947, 1622) по методу Араки — Хирасе (РЖХим, 1955, 29081) получены 3,6-диэтилмеркапталь ангидро-D-галактозы, т. пл. 110—111°, $[\alpha]^{18}$ *D* —12° (*c* 2,3; вода), +21° (*c* 2,3; сп.), и диэтилмеркапталь DL-галактозы, т. пл. 127°, $[\alpha]^{20}$ *D*± ±0° (*c* 0,64; вода). Г. Новоселова

1021. **Изучение активных компонентов йодофилиновой смолы эмоди. II. Гранадос-Харке, Ирасасабаль-Нерпель** (Estudio de los componentes activos del podofilino resina emodi. II. Granados Jarque Ricardo, Irazazabal Nerpell Amelia), An. Real. Soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 9-10, 779—784 (исп.)

В связи с открытием антираковых свойств у подофилина изучен состав смолы «*Podophillum emodi*» Wall (A). Найдено, что А содержит 54% подофилотоксина (I), 6% (β-D-8-глюкопиранозил)-пикроподофилина (II), 8% кверцетина (III), 0,6% воска (IV), 10% подофилиновой смолы (V) и минер. соли. По ранее известному методу (Hartwell J. L., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 246) 5 *г* А кипятят 15 мин. с 6 *мл* абс. спирта, прибавляют 54 *мл* C_6H_6, через 4 часа декантируют, упаривают, остаток растворяют в смеси спирта и C_6H_6 (1 : 1) и после хроматографирования на Al_2O_3 получают 2,5 *г* I, т. пл. 114—116°. Так как способ Гартуэлла не позволяет выделить все вышеназванные компоненты, авторами разработан новый метод обработки А. Из 50 *г* А последовательной экстракцией водой (4 раза по 120 *мл*) и C_6H_6 в аппарате Сокслета (3 раза по 250 *мл*, 6 час.) выделяют соответственно 3,9 *г* III и 16 *г* сырого I, при хроматографировании которого получают 0,37 *г* IV и 12,82 *г* I, т. пл. 115—117° (из хлф.), 152,6—154,7° (из водн. сп.), $[\alpha]^{15}$D—100,0° (*c* 0,7; сп.). Остаток растворяют в 152 *мл* горячего спирта, прибавляют 1250 *мл* C_6H_6, выпадают 4,8 *г* V; при хроматографировании маточного р-ра получают 14,4 *г* I, 2,81 *г* II, т. пл. 249,8—250,9° (вымывание смесью 47,5% сп., 47,5% C_6H_6 и 5% H_2O), а также твердое желатиноподобное в-во и минер. соли (вымывание сп. и H_2O). 3,73 *г* I с т. пл. 115—117° нагревают 2 часа при 150—160° (т-ра бани) с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выливают в ледяную воду, получают 3,42 *г* ацетильного производного, т. пл. 181—183° (из абс. сп.), которое при повторной обработке $(CH_3CO)_2O$ дает ацетильное производное (VI) с т. пл. 210,4—211,5° (из абс. сп.). Аналогично из I с т. пл. 152—154° образуются 1,01 *г* VI, мол. в. 444,3, ацетильное число 119,1 (на I). 0,32 *г* II с $(CH_3CO)_2O$ дают 0,37 *г* ацетильного производного, т. пл. 280° (из абс. сп.), ацетильное число 336,7. При гидролизе II (1 н. HCl, 1 час кипячения) образуется глюкоза. 2 *г* I с т. пл. 115—117° в 15 *мл* ацетона и 3 *г трет*-бутилата Al в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 96 час., получают кетон с т. пл. 273,3° (очищают через производное реактива Т Жирара); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133—138°. 1,88 *г* I с т. пл. 115—117° в 20 *мл* спирта кипятят 3,5 часа с 20 *мл* 10% р-ра $NaOOCCH_3$, выделяют 1,28 *г* пикроподофилина (VII), т. пл. 225,4—228,6°. 1 *г* VII в 50 *мл* ацетона кипятят 98 час. с 1,5 *г трет*-бутилата Al в 50 *мл* C_6H_6 и через производное реактива Т Жирара выделяют 0,1 *г* кетона с т. пл. 139—141° (из водн. сп.). 6,41 *г* I и 1,17 *г* Pt-черни нагревают в запаянной трубке 22 часа при 240—260°, получают в-во с т. пл. 85°, которое дает окрашивание с $FeCl_3$ и растворяется без изменения в 2 н. р-ре NaOH. Сообщение I см. An Real soc. española fís. y quím., 1951, **B 47**, 221 И. Гонсалес

1022. Окисление (—)-цитронеллонитрила перманганатом. **Мелук, Мислов** (Permanganate oxidation of (—)-citronellonitrile. Meluch William C., Mislow Kurt), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1311—1316 (англ.)

При окислении (—)-цитронеллонитрила (**I**) избытком перманганата в ацетоне образуется в основном имид β-метилглутаровой к-ты (**II**) наряду с (+)-4-метил-5-цианопентановой к-той (**III**), (+)-4-метилкарбамидопентановой к-той (**IV**), *d,l*-метилянтарной к-той (**V**) и оптически активным соединением (**VI**), которому авторы приписывают структуру: $NCCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$-$CONHCH{=}C(CH_3)CH_2CN$. К 1,57 моля $(CH_3CO)_2O$ добавляют при 100° 1,49 моля оксима цитронеллаля с такой скоростью, чтобы реакционная смесь кипела, кипятят смесь 10 мин. и получают **I**, выход 72—86%, т. кип. 105—107°/13 *мм*; $n^{25}D$ 1,4468, $[\alpha]^{20}D$ −3,85° (*l* 0,5). К смеси 3,17 моля $KMnO_4$ и 750 *мл* ацетона добавляют (40—50°, 2 часа) 0,66 моля **I**, перемешивают до исчезновения фиолетовой окраски (18 час.), приливают 75 *мл* воды, фильтруют, разлагают MnO_2 смесью 454 *г* Na_2SO_3, 750 *мл* воды и 125 *г* конц. H_2SO_4 и объединяют слой масла с эфирным экстрактом водн. фильтрата. Остаток после удаления р-рителя обрабатывают р-ром Na_2CO_3, экстрагируют эфиром, подкисляют и получают смесь продуктов в виде масла (**VII**), выход 51 *г*. В девяти опытах из 912 *г* **I** получено 527 *г* **VII**. Данные разгонок полученных смесей продуктов в вакууме приведены в виде таблиц. Полученную при разгонке **VII** кислую фракцию с т. кип. 139—150°/1,3—1,6 *мм* (6,3 *г*) подщелачивают р-ром Na_2CO_3, экстрагируют эфиром, из эфирного р-ра выделяют 1 *г* масла, далее не исследованного; щел. р-р подкисляют, выделившийся продукт (5,56 *г*) фракционируют и получают **III**, выход 2,16 *г*, т. кип. 120–124°/0,23—0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4559, d_4^{25} 1,068, $[\alpha]^{26}D$ +1,51° (*l* 0,5). **III** гидролизуют горячей конц. HCl, экстрагируют $CHCl_3$ и получают (+)-3-метиладипиновую к-ту (**VIII**), т. пл. 84,6—85,6° (из CCl_4). Из остатков от разгонки **VII** при стоянии выделяются кристаллы **IV**, выход 1,3 *г*, т. пл. 131—132° (из диэтилкарбоната), $[\alpha]^{27}D$ +7,1° (*c* 3,80; абс. сп.), $[\alpha]^{30}D$ +6,9° (*c* 1,30; абс. сп.); при гидролизе 278 *мг* **IV** 0,5 *мл* конц. HCl образуется **VIII**, выход 100 *мг*, т. пл. 85—87° (из эф.-этилацетата; 3 : 1), $[\alpha]^{26}D$ +7,5°±0,5° (*c* 10,9; вода). К р-ру 4,15 *г* (+)-цитронелламида в 250 *мл* ацетона добавляют за 2 часа 20 *г* $KMnO_4$, приливают р-р 5 *г* $Na_2S_2O_3$ в 50 *мл* воды и 30 *мл* изопропилового спирта, фильтруют, упаривают, подщелачивают Na_2CO_3, экстрагируют эфиром. Водн. слой подкисляют, насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и получают **IV**, выход 30 *мг*. Головную фракцию разгонки **VII** (5 *г*) перегоняют при атмосферном давлении и получают (+)-3-метилциклопентанон, выход 1,2 *г*, т. кип. 143—144°, $n^{19}D$ 1,4337, $[\alpha]^{23}D$ +57,21° (*c* 0,5), $[\alpha]^{16,5}D$ +121,1° (*c* 10,1); семикарбазон, т. пл. 179—181°. Полученная при разгонке **VII** фракция с т. кип. 110—130°/1,5—2,6 *мм*, кристаллизующаяся при стоянии, представляет собой **II**, выход 66 *г*, т. пл. 144—145° (из бзл.), $[\alpha]D$ 0° (сп). При гидролизе 1 *г* **II** в 10 *мл* конц. HCl образуется β-метилглутаровая к-та, выход 0,22 *г*. Из получаемой из **VII** фракции с т. кип. 81—89°/1,3 *мм* (3 *г*) выделяются кристаллы **V**, выход 0,58 *г*, т. пл. 110—113° (из бзл.), $[\alpha]^{24}D$ −0,29° (*c* 8,84; вода). Фракцию с т. кип. 122—147°/1,3—1,8 *мм* (37,8 *г*) обрабатывают р-ром 8 *г* Na_2CO_3, выделяющееся масло объединяют с эфирным экстрактом водн. слоя и получают **VI**, выход 9,5 *г*, т. кип. 105—107°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4567, d_4^{25} 0,9981, $[\alpha]^{27}D$ +3,49°. При гидролизе **VI** конц. HCl образуется **VIII**. Приведены ИК-спектры **III** и **VI** и УФ-спектр **VI**. $[\alpha]D$ жидких в-в определены без р-рителя.

М. Бурмистрова

1023. Свойства сложных эфиров тетрагидролавандулола и возможности их применения. **Панрадль** (Eigenschaften und Verwendungsmöglickeiten der Ester des Tetrahydrolavandulols (Lavandor BASF). Panradl Rudolf), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 5, 129—130 (нем.)

Приведены константы следующих сложных эфиров тетрагидролавандулола и указаны возможности их применения в произ-ве душистых и ароматич. в-в: α-этилгексанат, т. кип. 138—139°/5 *мм*, d_{20} 0.856, $n^{20}D$ 1,4376; капронат, т. кип. 131°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4355, d^{20} 0,8639; каприлат, т. кип. 152°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4399, d_4^{15} 0,8657, дихлорацетат, т. кип. 122°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4524, d_4^{15} 1,0511; формиат, т. кип. 78°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4284, d_4^{15} 0,8789; циннамат, т. кип. 185°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5200, d_{20} 0,948; гидроциннамат, т. кип. 170—171°/5 *мм*; $n^{21}D$ 1,4823, d_{20} 0,943.

Л. Бергельсон

1024. О стадии образования метиленового мостика при превращении эйкарвона в производные карена. **Кори, Берк, Римерс** (The nature of the ring-bridging step in the transformation of eucarvone to carene derivatives. Corey E. J., Burke H. J., Remers W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 180—183 (англ.)

Обсуждены теоретич. выводы, вытекающие из опытов, описанных в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 68440). В УФ-спектре эйкарвона (**I**) имеется максимум при 302 *мμ* (lg ε 3,82), но отсутствует максимум при 229 *мμ*, характерный для бициклич. соединений ряда карена. Однако колич. изучением дейтерообмена **I** показано, что **I** содержит небольшое кол-во бициклич. формы (**II**). Эти измерения основаны на том, что в **I** на дейтерий могут обмениваться 2 H-атома, а в **II**—3 H-атома. Изучением ИК-спектра енолацетата **I** (**III**) установлено, что **III** существует только в моноциклич. форме (отсутствие полосы при ~1000 $см^{-1}$). Учитывая ранее полученные данные о строении циклогептатриена, 1, 1,4-триметилциклогептатриена (**IV**) и 1,1, 3, 4-тетраметилциклогептатриена (**V**) можно утверждать, что циклогептатриеновая система в общем случае более устойчива, чем система норкарадиена. Осторожная нейтр-ция Na-производного **I** (**VI**) приводит только к **I**, но не к **II**, откуда следует, что ион енолата **I** также устойчивее соответствующего бициклич. иона. Этот вывод подтверждается изучением УФ-спектра **VI**, близкого к спектру **I** и образованием моноциклич. енольных эфиров **I** при ацилировании **VI** даже в самых мягких условиях. Алкилирование **VI** приводит к бициклич. продуктам и, возможно, что эта р-ция проходит через бициклич. ион типа (**VII**). Другой возможный механизм р-ции алкилирования **VI** (трансаннулярный) мало вероятен, так как γ, δ-дигидроэйкарвон (**VIII**) метилируется «нормально» с образованием Δ^3-2,2,6,6-тетраметилциклогептанона-1 (**IX**). Озонирование еноловых эфиров **I** при — 80° также проходит через бициклич. стадию и в этом случае образование мостика происходит одновременно с электрофильной атакой молекулой O_3. Аналогично протекает и окисление **I** SeO_2. По-видимому, электрофильная атака индуцирует образование мостика. К р-ру 1,2 *г* $NaBH_4$ в 8 *мл* CH_3OH добавляют при 0° 4, 5*г* **I**, через 40 мин. р-ритель удаляют в вакууме и из остатка экстракцией эфиром-CH_2Cl_2 выделяют эйкарвол (**X**), выход 3,2 *г*, т. кип. 67—69°/1,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040. Дегидратацией **X** (перегонкой при 120°/20 *мм* в присутствии 1 капли H_2SO_4) синтезируют **IV**, т. кип. 65°/70 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960. К кипящему р-ру 0,06 моля CH_3Li в эфире добавляют (40 мин.) эфирный р-р **I**, смесь кипятят

2 часа и после обычной обработки выделяют метилэйкарвол (XI), выход 3,18 *г*, т. кип. 58°/0,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070. Дегидратация XI в вышеуказанных условиях приводит к V, т. кип. 61°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5072. 8 *г* I гидрируют (12 час.) в спирте с отравленным свинцом Pd-катализатором до VIII, выход 85%, т. кип. 83°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4808. 1 *г* $NaNH_2$ и 3 *г* VIII в 41 *мл* диоксана кипятят 3 часа в атмосфере N_2 и добавляют (20°, 2 часа) 3,64 *г* CH_3J. После обработки выделяют IX, выход 1,6 *г*, т. кип. 79—80°/15 *мм*. Даны УФ-спектры IV, V и VIII и ИК-спектры VIII и IX. Л. Бергельсон

1025. Окисление карвона и цитронеллаля двуокисью селена. Чакраварти, Бхаттачария (Oxidation of carvone and citronellal with selenium dioxide. Chakravarti K. K., Bhattacharyya S. C.,), Perfum. and Essent. Oil Rec., **1955, 46,** № 10, 341—343 (англ.)

Смесь 125 *г* SeO_2 и 160 *г* карвона в 1 *л* абс. спирта кипятят 16 час., селен отфильтровывают, спирт отгоняют, а остаток разгоняют. Фракцию с т. кип. 110—170°/5 *мм* (70 *г*) встряхивают 5 мин. с 300 *мл* 20%-ного р-ра NaOH; нерастворившуюся часть экстрагируют

I R=CHO, R'=H₂; II R=CH₃, R'=O; IV

эфиром, из эфирного экстракта фракционной перегонкой получают 8 *г* кетоальдегида (I), т. кип. 98—100°/0,6 *мм*, $n^{32}D$ 1,5320, [α] *D* — 35,1°; дисемикарбазон, т. пл. 208—210°. Растворимую в щелочи часть подкисляют серной к-той, экстрагируют эфиром, промывают, сушат, отгоняют эфир, остаток растворяют в 50 *мл* смеси эфира и петр. эфира (1 : 1) и оставляют на 12 час. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают; из маточного р-ра фракционной перегонкой выделяют 7 *г* дикетона (II), т. кип. 125—126°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5540 (растворим в разб. щелочи), и 4 *г* неидентифицированного продукта $C_7H_{6-8}O_4$), т. кип. 150—152°/1,2 *мм*, т. пл. 140° (из эф.-петр. эф.). 250 *г* цитронеллаля (III) и 112 *г* SeO_2 в 600 *мл* спирта кипятят 18 час., отфильтровывают селен, удаляют основную часть спирта в вакууме, а остатки спирта и непрореагировавший III отгоняют с паром в течение 15 мин. Остаток экстрагируют эфиром, промывают, сушат и после отгонки эфира разгоняют в вакууме. Получают 150 *г* фракции с т. кип. 140°/1—2 *мм*, которую тщательно разгоняют на колонке (25 теор. тарелок). Получают 40 *г* диальдегида (IV), т. кип. 119—121°/2—3 *мм*, $n^{29}D$ 1,4785; дисемикарбазон, т. пл. 226° (из сп.). Даны УФ-спектры выделенных продуктов и дисемикарбазона IV. С. Корэ

1026. Аутоокисление α-пинена. Мур, Голумбич, Фишер (Autoxidation of α-pinene. Moore R. N, Golumbic C., Fisher G. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 6, 1173—1176 (англ.)

При аутоокислении α-пинена (I) в темноте при 100° и восстановлении образовавшихся гидроперекисей I посредством Na_2S, наряду с неизмененным I выделены (в скобках указано содержание в-ва в перегоняющейся фракции): вербенон (II) (9%), вербенол (III) (16%), вербенен (IV) (следы), окись I (V) (13%), *транс*-пинокарвеол (VI) (8%), *транс*-карвеол (VII) (2%) и миртеналь (VIII) (1%). Авторы предполагают, что все указанные в-ва, за исключением V, образуются в результате радикальной атаки по α-CH_3-группе I, приводящей к образованию миртенильного радикала (IX), который затем может перейти в пинокарвильный радикал (X). Образование V объясняется вторичной р-цией образовавшихся перекисей с двойной связью I. Оптич. чистый *l*-I получают изомеризацией очищ. *l*-β-пинена нагреванием в присутствии канифоли. Фракционированной разгонкой продукта изомеризации выделяют *l*-I, т. кип. 52°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4658, d_4^{20} 0,8576, $[\alpha]^{27}D$-47,4°. Через 3374 *г* *d*-I (оптич. чистота 98%) пропускают при 100° ток O_2 со скоростью 200—400 *л/час*, следя за ходом р-ции по изменению перекисного числа (ПЧ). Р-цию прерывают по достижении максим. значения ПЧ (2600) и получают 3753 *г* неочищ. продукта. 1500 *г* последнего добавляют порциями при 50—60° к р-ру 2 молей Na_2S и 4 молей NaOH в 500 *мл* воды, смесь перемешивают 15 мин., промывают и фракционируют на колонке. Отдельные компоненты дистиллата определяют с помощью ИК-спектров. Этим путем из *l*-I получают фракцию с т. кип. 55—60°/20 *мм*; вторичной перегонкой выделяют *d*-IV, $n^{20}D$ 1,4997, d_4^{20} 0,8818, $[\alpha]^{25}D$ + 94,2°. Для сравнения путем дегидратации III ($(CH_3CO)_2$, CH_3COONa, кипячение) синтезируют *l*-IV, т. кип. 162°/769 *мм*, $n^{20}D$ 1,4991, d_4^{20} 0,8799, [α] *D*—35,8°. Фракция с т. кип. 83°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4692, d_4^{20} 0,9660, [α] *D* + 54,92°, полученная из *d*-I, представляет собой V. Из *l*-I в тех же условиях получают *l*-V с $n^{20}D$ 1,4694, d_4^{20} 0,9629, $[\alpha]^{28}D$ — 106,1°. 20 *г* V, полученной из *d*-I, перемешивают 15 мин. с 60 *мл* 0,1 н. H_2SO_4; выпадает соберол (XI), выход 10 *г*, т. пл. 131—132° (из ацетонитрила и воды). При перегонке с паром в присутствии 0,5 н. H_2SO_4 XI (2 *г*) дает пинол (XII), выход 1,4 *г*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 0,9554. V не гидрируется с PtO_2 в этилацетате и не восстанавливается при кипячении с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране. При попытке осуществить каталитич. гидрирование в среде CH_3COOH V изомеризуется в XII. Фракция с т. кип. 80°/20 *мм* (полученная из *l*-I) дает семикарбазон VIII, т. пл. 215—216°, гидролизом которого получают VIII, $n^{20}D$ 1,5010, d_4^{20} 1,036, [α] *D* — 23,2° (3%-ный р-р в сп.). Из фракции с т. кип. 103—105°/20 *мм* получают оптич. недеятельный *n*-нитробензоат (XIII), т. пл. 96,5—97° (из гексана) и оптич. активный нитробензоат, т. пл. 90—91,5°, [α] *D* — 45,5° (2%-ный р-р в сп.). Омыление XIII приводит к *dl*-VI, т. пл. 14°, $n^{20}D$ 1,5042, d_4^{20} 0,9887. Аналогично при окислении *l*-I выделяют *d*-VI, $n^{20}D$1,4977, d_4^{20} 0,979, [α] *D* + 70,8° (3%-ный р-р в спирте). Фракция с т. кип. 108—109°/20 *мм* дает *n*-нитробензоат *dl*-III (XIVa), т. пл. 99—100° (из гексана) и *n*-нитробензоат *l*-III (XIVб), т. пл. 81,5—82°, [α] *D* + 171° (2%-ный р-р в сп.). Омыление XIVa приводит к *dl*-III, т. пл. 13—14° $n^{20}D$ 1,4914, d_4^{20} 0,9650. При быстром охлаждении (—20°) выделена кристаллич. модификация *dl*-III, с т. пл. 1—2°, переходящая при нагревании в вышеплавящуюся форму. Омылением XIVб получают *l*-III, $n^{20}D$ 1,4923, d_4^{20} 0,969, [α] *D* — 87,0° (5%-ный р-р в сп.). Фракция с т. кип. 110—111°/20 *мм* образует семикарбазон *d*-II, т. пл. 207—208° (из этилацетата), омылением которого получают *d*-II, $n^{20}D$ 1,4944, d_4^{20} 0,9749, [α] *D* + 121,9°. Аналогично из *l*-I получают *l*-II, $n^{20}D$ 1,4961, d_4^{20} 0,9731, $[\alpha]^{25}D$ — 263,5°. Наиболее высококипящая фракция, полученная при окислении *l*-I, дает *n*-нитробензоат *l*-VII, т. пл. 72—91°, омылением которого выделяют *l*-VII, $n^{20}D$ 1,4944, d_4^{20} 0,946, [α] *D* — 88,6° (5%-ный р-р в сп.). Л. Бергельсон

1027. К изучению пиноновой кислоты и ее производных. Ле Ван Тхой (Contribution a l'étude de l'acide pinonique et de ses dérivés. Le-Van-Thoi), Ann. chimie, 1955, **10,** jan.-fevr., 35—91 (франц.)

Изучены производные пиноновой к-ты (I): соли, эфиры и продукты конденсации с изатином (II) и его

алкилпроизводными. Расщеплением тетраметиленового цикла I получен $(CH_3)_2$ CCH $(CH_2CH_2COCH_3)$ CH_2COO (III). Изучена енолизация метилового эфира, *d*, *l*-I (IV) под действием магнийорганических соединений (V). Гидрированием *d*, *l*-I получены *транс-* и *цис*-пиноловые к-ты (VI) и *d*, *l*-камфолановая к-та (VII). При действии на IV избытка V образуется 2,2-диметил-3-(1′-метил-1″-оксиэтил)-1-(2′-метил-2′-оксипропил)-циклобутан (VIII) и 2,2-диметил-3-ацетил-1-(2′-этил-2′-оксибутил)-циклобутан (IX). Окислением 300 *г* *d*, *l*-пинена посредством $KMnO_4$ получают 270—280 *г* *d*, *l*-I, т. кип. 155°/1,5 *мм*, т. пл. 104—105° (из бзл.); семикарбазон (СК), т. пл. 206° (из водн. CH_3OH); гидразон, т. пл. 168° (из CH_3OH); фенилгидразон, т. пл. 101—102° (разл., из водн. сп.), разлагается при хранении; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФ), т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Оксим *d*, *l*-*цис*-I, т. пл. 150° (из CH_3OH); оксим *d*, *l*-*транс*-I, т. пл. 168°; оксим *d*-*цис*-I, т. пл. 128° (из эф.), $[\alpha] D + 48°$ (в эф.); оксим *d*-*транс*-I, т. пл. 191°, $[\alpha] D - 29°$ (в эф.). Получены следующие эфиры *d*, *l*-I (указаны т. кип. $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. СК, т. пл. ДФ): метиловый, 113—4°/3 *мм*, 1,4554, 1,012, 157°, 122°; этиловый, 121—2°/3, 1,4528, 0,998, 137,5°, 118°; *н*-пропиловый, 140—1°/4, 1,4543, 0,985, 141,5°, 124°; изопропиловый, 154°/18, 1,4493, 0,978, 144°; 99°; *н*-бутиловый, 155,6°/6, 1,4535, 0,973, 128,5° 103°; *втор*-бутиловый, 160°/17, 1,4516, 0,968, —, 115°; изобутиловый, 140°/2, 1,4522, 0,971, 145°, 110—111°. Во всех эфирах *d*, *l*-I на основании данных УФ-спектра и р-ции с цинкорганич. соединениями обнаружено ~5% енольной формы. Енолизация IV под влиянием V увеличивается с ростом т-ры и мол. веса радикала V и зависит от строения последнего (первичный R влияет слабее, чем вторичный или третичный). Енол IV нестоек даже при низких т-рах. Через 2,5 часа после получения остается 62,5% енола, через 9 час. 17,2%, экстраполяцией найдено первоначальное содержание енола 98%. Действием C_6H_5COCl на IV в среде эфира (кипячение 12 час.) получают бензоат енола IV, т. кип. 75,7°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5025, d_4^{20} 1,1402. При действии V на *d*, *l*-IV при —10° или —18° образуются с выходом, не превышающем 10%, алкильные производные *d*, *l*-VI, которые очищают перегонкой и удалением IV обработкой 2,4-фенилгидразидом. Получены метиловые эфиры следующих алкилзамещ. VI (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): метил-VI, 34, 119—120/2, 1,4567, 1,000; этил-VI, 43, 133—134/3, 1,4628, 0,990; *н*-пропил-VI, 35, 143—145/7, 1,4638, 0,984. При действии 3 молей CH_3MgJ на 1 моль IV (при —10°, затем кипячение) получают VIII, выход 38%, т. пл. 65,5—66° (из эф.—петр. эф.). Из маточных р-ров выделяют незначительное кол-во IX; ДФ, т. пл. 84°. Аналогично IV и C_2H_5MgJ дают 2,2-диметил-3-(1″-метил-1″-оксипропил)-1-(2′-этил-2′-оксибутил)-циклобутан (X), выход 30%, т. пл. 77—77,5° (из эф.-петр. эф.), из маточных р-ров выделяют 2,2-диметил-3-ацетил-1-(2′-оксибутил)-циклобутан (XI), выход 20%, т. кип. 122—124°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682, d_4^{20} 0,9562. Действие *изо*-C_3H_7MgBr на IV сопровождалось енолизацией; удалось выделить лишь немного 2,2-диметил-3-ацетил-1-(2′-этил-2′-оксибутил)-циклобутана (XII), т. кип. 135—138°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4619, d_4^{20} 0,9727; ДФ, т. пл. 229—230° (из CH_3OH). Гидрированием *d*, *l*-I в спирте в присутствии скелетного Ni и NaOH, получают *d*, *l* *цис*-VI, выход 100%, т. пл. 100° (из эф.-петр. эф.); фталат, т. пл. 174° (из лигр.); фенилуретан, т. пл. 145—146° (из водн. сп.). Окисление VI $KMnO_4$ приводит к *d*, *l*-I. При перегонке VI в вакууме образуется *d*, *l*-пинокамфоноленовая к-та, т. кип. 149—151°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4693, d_4^{20} 0,989. Восстановлением *d*, *l*-I Na в спирте образуется некристаллизующаяся *d*, *l*-*транс*-VI. При гидрировании *d*, *l*-I со скелетным Ni при 170° и 200 *ат* выделяют 12% камфолановой к-ты, т. кип. 130—132°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4557, d_4^{20} 0,970. Получены следующие эфиры *d*, *l*-IV (указаны т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): метиловый, 126/2, 1,4570, 1,004, фенилуретан, т. пл. 71—72° (из водн. сп.); этиловый, 132—3/8, 1,4564; 0,988; *н*-пропиловый, 135—136/7, 1,4571, 0,977; изопропиловый, 114/4, 1,4530, 0,973; *н*-бутиловый, 135—137/7, 1,4568, 0,976; *втор*-бутиловый, 134/5, 1,4542, 0,967; изобутиловый, 150/5, 1,4547, 0,975. Конденсацией р-ра 1 моля *d*, *l*-I с 0,1 моля II в 150 *мл* спирта в присутствии р-ра 0,3 моля KOH в 20 *мл* воды (нагревание 48 час. на водяной бане) получают 4-(2′,2′-диметилкарбокси-3′-метилциклобутил) - цинхониновую к-ту (XIII), выход 89%, т. пл. 237° (из 80%-ного сп.), декарбоксилируется при нагревании в вакууме до т-ры плавления, образуя хинолин. Конденсацией 1,8 *г* *d*, *l*-I с 5-метил-II получают 2-(2′,2′-диметил-3′-карбоксиметилциклобутил)-6-метилцинхониновую к-ту (XIV), выход 1,9 *г*, т. пл. 275°. При конденсации *d*, *l*-I с 7-метил-II образуется 2-(2′,2′-диметил-3′-карбоксиметилциклобутил)-8-метилцинхониновая к-та (XV), выход 76%, т. пл. 278° (из сп.).

VIII–XII XIII–XVI XVII

VIII R = $(CH_3)_2C(OH)$, R′ = CH_3; IX R = CH_3CO, R′ = CH_3; X R = $(CH_3)_2C(OH)$, R′ = C_2H_5; XI R = CH_3CO, R′ = C_2H_5; XII R = CH_3CO, R′-*изо*-C_3H_7; XIII R = R′ = H; XIV R = CH_3, R′ = H; XV R = H, R′ = CH_3; XVI R = R′ = Br

Конденсация *d*, *l*-I (0,9 *г*) с 5,7-дибром-II приводит к 2-(2′,2′-диметил-3′-карбоксиметилциклобутил)-6,8-дибромцинхониновой к-те (XVI), выход 1 *г*, т. пл. 249° (из сп.). При нагревании смеси 18,4 *г* I, 184 *г* 50%-ной H_2SO_4 (30 мин. на водяной бане) получают III, выход ~95%. Оптически активный III, т. пл. 47—48°, $[\alpha] D \pm 59.2°$ (в сп.); *d*, *l*-III, т. пл. 63° (из эф., бзл. или ацетона), т. кип. 188°/13 *мм*, d^{20} 1,16; оксим, т. пл, 81—82° (из сп.); СК, т. пл. 219—220° (из CH_3OH); ДФ, т. пл. 167° (из CH_3OH). Омылением III получают оксикислоту, т. пл. 62°, которая быстро лактонизуется. Изучена кинетика омыления III 0,1 н. KOH: при 0° за 90 мин. омыление проходит на 49,5%, при 21° за 90 мин. на 70,9%, при 40° за 95 мин. на 83,6%. При гидрировании *d*, *l*-III в спирте в присутствии скелетного Ni и небольшого кол-ва 0,1 н. NaOH при 95° образуется *d*, *l*-метоэтилгептанолид, т. пл. 326—327°; моногидрат, т. пл. 79—80°. При конден. 9,2 *г* *d*, *l*-III с 7,4 *г* II в 75 *мл* спирта в присутствии р-ра 8,5 *г* KOH в 10 *мл* воды (кипячение 24 часа), получают 2-(3′,3′-диметил-3′,5′ пентанолид)-цинхониновую к-ту выход 81%, т. пл. 244° (из сп.). Приведены данные о спектрах к мб., расс. *d*, *l*-*цис*-I, *d*-*цис*-I, *d*, *l*-III, *d*, *l*-IV, этилового эфира *d*, *l*-I, *н*-пропилового эфира *d*, *l*-I, изопропилового эфира *d*, *l*-I, *н*-бутилового эфира *d*, *l*-I, *втор*-бутилового эфира *d*, *l*-I, изобутилового эфира *d*, *l*-I, метило- IV, этил-IV и кривые УФ-спектров *d*, *l*-I (*цис*- и *транс*-и III. Е. Смольянинова

1028. Синтетические исследования в ряду камфоры. Часть IV. Изучение внутримолекулярной циклизации этилового эфира 2-метилгексан-2, 3, 6-трикарбоновой кислоты. Талугдар, Багчи (Synthetic investigations in the camphor series. Part IV. Study of intramolecular cyclization of triethyl 2-methylhexane-2, 3, 6-tricarboxylate. Talukdar P. B., Bag-

c h i P.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 25—32 (англ.)

При циклизации по Дикману этилового эфира 2-метилгексантрикарбоновой-2,3,6 к-ты (**I**) образуется этиловый эфир 2-метил-2-(2′-кетоциклопентил)-пропионовой к-ты (**II**). Строение **II** доказано идентичностью, полученной из него при восстановлении и гидролизе 2-метил-2-циклопентилпропионовой к-ты (**III**) с **III**, синтезированной по ранее описанному методу (Hintikka, Chem. Zentr., 1919, **1**, 840), а не с 2,2-диметилциклогексан-1-карбоновой к-той (**IV**), синтезированной следующим путем: этиловый эфир 2,2-диметил-3-цианопропандикарбоновой-1,3 к-ты (**V**) подвергнут цианэтилированию, полученный динитрил (**VI**) омылением, декарбоксилированием и этерификацией превращен в этиловый эфир 2,2-диметилпентантрикарбоновой-1,3,5 к-ты (**VII**), последний циклизацией по Дикману и омылением переведен в кетокислоту (**VIII**), восстановлением которой получена **IV**. Конденсация этилового эфира α-бромизомасляной к-ты (**IX**) с этиловым эфиром циклопентанон-1-карбоновой-2 к-ты (**X**) приводит не к ожидаемому этиловому эфиру 2,2-диметил-2-(2′-кето-1′-карбэтоксициклопентил)-уксусной к-ты (**XI**), а к этиловому эфиру 2-метил-3-(2′-кетоциклопентил-1′-карбэтокси)-пропионовой к-ты (**XII**), идентичному с **XII**, синтезированным присоединением **X** к метилметакрилату (**XIII**) по Михаэлю. Образование **XII** происходит, по-видимому, в результате отщепления HBr от **IX** с последующим присоединением образовавшегося **XIII** к **X** и декарбоксилированием. По-видимому, **XI** не образуется, вследствие пространственных затруднений. К Na-производному **X**, полученному из 15,6 *г* **X** и 4 *г* K в 150 *мл* ксилола, прибавляют 21,5 *г* **IX**, кипятят 22 часа; после обработки получают **XII**, выход 4,5 *г*, т. кип. 140—146°/2—3 *мм*, $n^{33}D$ 1,4552; семикарбазон, т. пл. 146—147°. Гидролизом **XII** (2 *г*) со смесью 20 *мл* CH_3COOH, 15 *мл* HCl и 5 *мл* воды (160—170°, 6 час.) и последующей этерификацией (кипячение 11 час. с 5 *мл* сп. и 0,5 *мл* H_2SO_4) получают этиловый эфир 2-метил-(3,2′-кетоциклопентил)-пропионовой к-ты (**XIV**), выход 0,6 *г*, т. кип. 93—95°/1 *мм*, $n^{31}D$ 1,4428; семикарбазон **XIV**, т. пл. 168—169° (из сп.). Смесь Na-производного **X** (из 15,6 *г* **X** и 0,27 *г* Na) и 12,5 *г* **XIII** в 10 *мл* спирта и 5 *мл* эфира оставляют на 12 час., кипятят 2 часа и выделяют **XII**, выход 18 *г*. Этиловый эфир 2-метил-2,3,6-трициангексанкарбоновой-3 к-ты (**XV**) получают из Na-производного этилового эфира 2-метил-2,3-дицианпропанкарбоновой-3 к-ты (из 49 *г* эфира и 6,3 *г* Na) и 40 *г* 1-бром-3-цианпропана, выход 74,07%, т. кип. 205—207°/3 *мм*, $n^{32}D$ 1,4638. 48 *г* **XV** гидролизуют кипячением с конц. HCl (700 *мл*), полученную к-ту этерифицируют смесью 150 *мл* спирта и 18 *мл* H_2SO_4 (кипячение 25 час.) и получают **I**, выход 46,7%, т. кип. 144—146°/2 *мм*, $n^{34}D$ 1,4390; гидролизуется HCl до к-ты, т. пл. 132,5° (из воды, подкисленной HCl). Циклизацию **I** (15,5 *г*) по Дикману проводят под действием тонко измельченного Na (1,7 *г*) в 75 *мл* C_6H_6 в атмосфере N_2 (20°, 3,5 часа), продукт р-ции омыляют (96 *мл* HCl, 128 *мл* CH_3COOH и 32 *мл* воды, 160—170°, 4 часа), вновь этерифицируют (25 *мл* сп., 2 *мл* H_2SO_4, кипячение 16 час.) и получают **II**, выход 51,5%, т. кип. 104—106°/3—4 *мм*, $n^{34,5}D$ 1,4488. **II** превращают в **III** при нагревании 1,5 *г* **II** в 17,5 *мл* этиленгликоля с 2,25 *г* K_2CO_3 и 3 *мл* 50%-ного гидразингидрата (190°, 2 часа) в токе N_2, выход **III** 40,4%, т. кип. 120—125°/3—4 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4611; S-бензилтиоурониевая соль, т. пл. 155°. **VI** синтезируют цианэтилированием **V** в диоксане в присутствии тритона Б (20°, 72 часа), выход 71,6%, т. кип. 198—200°/2 *мм*, $n^{32}D$ 1,4606. 27,05 *г* **VI** омыляют 65%-ной H_2SO_4 (100 *мл*) (кипятят 1 час, нагревают 15 час. на водяной бане, затем кипятят 2 часа), полученную к-ту этерифицируют (100 *мл* сп., 10 *мл* конц. H_2SO_4, кипячение 30 час.) и выделяют **VII**, выход 11 *г*, т. кип. 178—180°/5 *мм*, $n^{31,5}D$ 1,4455, и 9,2 *г* с т. кип. 198—203°/5 *мм*, $n^{31,5}D$ 1,4530, который при омылении 48%-ной HBr (кипячение 46 час.) дает 2,2-диметилпентантрикарбоновую-1,3,5 к-ту, выход 8,5 *г*, т. пл. 137,5°. Циклизацию **VII** по Дикману проводят в атмосфере N_2 действием Na в C_6H_6, полученный эфир омыляют смесью 72 *мл* CH_3COOH, 54 *мл* HCl и 18 *мл* воды (кипячение 14 час.), полученную **VIII** выделяют перегонкой при т-ре бани 160—170°/0,4 *мм*, выход 70%, застывает в воскообразную массу; семикарбазон, т. пл. 214—215°. Восстановлением по Кижнеру **VIII** (2,4 *г*) превращают в **IV**, в выход 84,1%, т. кип. 103—105°/3—4 *мм*, $n^{21}D$ 1,4621; S-бензилтиоурониевая соль, т. пл. 158,5°. Часть III см. РЖХим, 1956, 75036.

С. Поддубная

1029. Реакция камфена с синильной кислотой. Ш т е й н, С л е т ц и н г е р, А р н о л д, Р е й н х о л д, Г е й н с, П ф и с т е р (The reaction of camphene with hydrogen cyanide. S t e i n G. A., S l e t z i n g e r M., A r n o l d H., R e i n h o l d D., G a i n e s W., P f i s t e r K., III.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1514—1515 (англ.)

При обработке *dl*-камфена (**I**) избытком HCN в кислых условиях при ⩽ 5° вместо ожидаемого N-формилизоборниламина образуется 3-формамидизокамфан (**II**), т. пл. 173—176°. При щел. гидролизе маточных р-ров выделены лишь следы изоборниламина. Омыление **I** приводит к 3-аминоизокамфану (**III**), т. пл. 175—176°. При окислении посредством $KMnO_4$ **III** с небольшим выходом дает нитросоединение $C_{10}H_{17}O_2$, т. пл. 198°. **III** получают также при р-ции хлоргидрата **I** с $AgNO_2$ и последующем восстановлении продукта р-ции Na в спирте. Восстановление **II** $LiAlH_4$ приводит к 3-метиламинизокамфану (**IV**), т. кип. 72°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4881; хлоргидрат, т. пл. 236—246° (разл.), идентичному с продуктом, полученным с низким выходом конденсацией хлоргидрата **I** с CH_3NH_2. **II** и в особенности **IV** оказывают блокирующее действие на ганглии. **IV** отличается особо длительным действием. Для **IV** предложено название мекамиламин.

NHR, CH_3, CH_3, CH_3 — II R=CHO; III R=H; IV R=CH_3

Л. Бергельсон

1030. Дополнительное изучение *транс*-π-формилкамфоры. IV. Реакция Канниццаро и отщепление муравьиной кислоты от формилкамфоры щелочами. Й о с и д а (Trans-π-Oxocamphor の研究補遺. 第4報 Oxocamphor の Cannizzaro 反應と義酸分解. 吉田正久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1143—1148 (япон.; рез. англ.)

Показано, что в зависимости от природы и пространственной затрудненности углерода, связанного с альдегидной группой, при действии щелочи альдегиды наряду с р-цией Канниццаро, кротоновой или альдольной конденсацией способны к отщеплению альдегидной группы в виде HCOOH (**I**). Отщепление альдегидной группы в виде **I** наблюдалось при нагревании (6 час.) с 20%-ным NaOH на водяной бане следующих альдегидов: 2-амилкоричного альдегида (в этом случае был выделен также углеводород $C_{13}H_{18}$, т. кип. 90—110°/6 *мм*, 148°/13 *мм*), 2-амилнонен-2-аля-1, кротонового альдегида, коричного альдегида, бензальдегида и анисового альдегида (с 40%-ным NaOH). Испытано действие щелочи также на *транс*-π-формилкамфору (**II**) и 10-формилкамфору (**III**). При нагревании (6 час., водяная баня) 10 *г* **II** с 100 *мл* 30%-ного NaOH в продуктах р-ции обнаружена **I** и выделен α-сантенон в виде семикарбазида, т. пл. 235°. В тех же условиях **III** наряду с отщеплением альдегидной группы в виде **I** претерпевает в небольшой степени р-цию Кан-

ниццаро с образованием 10-оксиметилкамфоры, выделенной в виде 2,4-динитрофенилгидразона (R_f 0,59, р-ритель бензин-C_6H_6, 9 : 1) и семикарбазона, т. пл. 218—220° (разл.). При действии на **II** CH_2N_2 в эфире образуется 10-эпоксиэтиленапокамфора, т. пл. 160—162° (из сп.), $[\alpha]^{16,6}D + 46,6°$ (15%-ный сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 54559. Л. Яновская

1031. Структура оксидигидроэремофилона. Грант, Роджерс (The structure of hydroxydihydroeremophilone. Grant D. F., Rogers D.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 278—280 (англ.)

Рентгеноструктурным исследованием оксидигидроэремофилона (**I**) подтверждена ранее предложенная ф-ла (**Ia**). Кристаллы **I** представляют собой орторомбич. призмы; параметры элементарной ячейки: *a* 7,5; *b* 10,0; *c* 19,5А. Кольца декалиновой системы *цис*-ориентированы: CH_3-, OH- и *изо*-C_3H_5-группы занимают *Э*-положение. Л. Бергельсон

1032. Некоторые производные тетрагидроалантолактона. Асселино, Бори, Ледерер (Sur quelques dérivés de la tétrahydro-alantolactone. Asselineau C., m-me, Bory S., m-me, Lederer E.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1524—1530 (франц.)

Изучена изомеризация тетрагидроалантолактона (**I**) в изотетрагидроалантолактон (**II**), обладающий сильным древесным запахом. Восстановлением **I** и **II** получены соответствующие гликоли (**III** R=CH_2OH) и (**IV**), дегидратированные до окисей (**V**) и (**VI**), структура которых не установлена. Р-р 5,5 *г* смеси алантолактона и изоалантолактона (получены из корней *Inula helenium*) в 150 *мл* спирта гидрируют в присутствии 10 *г* скелетного Ni (при 120°, 100 *атм*, 6 час.), получают 50 *г* **I**, т. пл. 147—148° (из сп.), $(\alpha)_j + 16°$ (*c* 2,012; сп.). **I** не изменяется под действием к-т. Изомеризацией 2,8 *г* **I** кипячением 4 часа с C_2H_5ONa (из 10 *г* Na и 120 *мл* абс. сп.), последующей лактонизацией при подкислении, хроматографированием на Mg-целитовом силикате (2 : 1) (вымывание петр. эф. и смесью петр. эф. с бзл.) получают 0,28 *г* **II**, т. пл. 70—71° (из водн. CH_3OH), $(\alpha)_j + 26°$ (*c* 1,990; сп.). Изомеризация 0,5 *г* **I** нагреванием с 1 *г* KOH при 210° приводит к 0,4 *г* **II**. При кипячении 30 мин. со спирт. р-ром C_2H_5ONa **II** частично переходит в **I**. Восстановлением **I** с помощью $LiAlH_4$ получают **III**, т. пл. 110—112° (из этилацетата), $(\alpha)_j - 2°$ (*c* 1,078; сп.). В тех же условиях **II** дает **IV**, т. пл. 105—108° (из петр. эф. и водн. сп.), $(\alpha)_j - 13°$ (*c* 2,212; сп.) 10 *г* **I** восстанавливают по ранее описанному методу с помощью $LiAlH_4$ (РЖХим, 1954, 14441); обработкой продукта реактивом Т выделяют 6,5 *г* неизмененного **I**; растворимый в воде гидразон (**VII**) переводят в семикарбазон; получают 0,27 *г* семикарбазона оксиальдегида (**VIII** — альдегид, R = CHO), т. пл. 174—176° (из бзл). Подкислением **VII**, перегонкой и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют циклич. ацеталь (**IX**), т. пл. 204—207° (из сп.-бзл.). Восстановлением 1,2 *г* **I** по Буво получают 0,063 *г* **III**; из маточных р-ров после перегонки и сублимации выделяют **IX**. Дегидратацией **III** нагреванием с β-нафталинсульфокислотой (при 100°/15 *мм*, 15 мин.), хроматографированием полученного продукта на Al_2O_3 (вымывают петр. эф. и смесью петр. эф. с бзл.) выделяют **V**, $n^{20}D$ 1,5002, при стоянии образующий перекись, т. пл. 185—186° (из петр. эф.). При такой же дегидратации **IV** перегонкой выделяют **VI**, выход 70%, т. кип. 85°/0,1 *мм* (т-ра бани). При взаимодействии р-ра 1 *г* **III** в 15 *мл* диоксана, содержащего 0,33 *мл* пиридина с 0,32 *г* $SOCl_2$ (10—15°, 30 мин.), и хроматографировании продукта на Mg-целитовом силикате (2 : 1) (вымывают петр. эф. смесью петр. эф. с бзл. и бзл.) получают сульфит **III**, т. пл. 145—148° (возгонка при 120°/0,1 *мм*), и сульфит **IV**, т. пл. 107—113° (из ацетона-петр. эф.). Приведены кривые ИК-спектра **I** и **II**. Е. Смольянинова

1033. Полный синтез *dl*-дегидроабиетиновой кислоты. Сторк, Шуленберг (The total synthesis of *dl*-dehydroabietic acid. Stork Gilbert, Schulenberg John W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 250—251 (англ.)

Описан полный синтез *dl*-дегидроабиетиновой к-ты (**I** R=COOH) из 2-изопропилнафталина (**II**). Сульфированием **II** получают 2-изопропилнафталин-6-сульфокислоту (**III**), выделенную в виде N-соли; амид **III**, т. пл. 190—190,5°. Сплавлением с KOH **III** превращают в 6-изопропилнафтол-2, т. пл. 111,5—112,5°, восстанавливающийся под влиянием Na в жидком NH_3 до 6-изопропилтетралона-2 (**IV**), т. кип. 123—126°/0,6 *мм*; нитрофенилгидразон, т. пл. 172,5—174,5°. Метилирование пирролидиненаминного производного **IV** с помощью CH_3J синтезируют 6-изопропил-2-метилтетралон-2 (**V**), т. кип. 120—123°/0,6 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 142,5—144°. Конденсация **V** с йодметилатом 1-диэтиламинопентанона-3 или с этилвинилкетоном приводит к 4,4a,9,10-тетрагидро-1,4a-диметил-7-изопропил-2-кетофенантрену (**VI**), т. кип. 160—168°/0,15 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 173,5—175°. При алкилировании с помощью CH_2Br-$COOC_2H_5$ (РЖХим, 1956, 6732) и последующей обработке этандитиолом и щел. гидролизе **VI** дает 1,2,3,4,4a,9-гексагидро-1,4a-диметил-2-этилендитио-7-изопропил-1-фенантренуксусную к-ту (**VII**), т. пл. 183—186°. Метиловый эфир **VII** обессеривают скелетным Ni, продукт р-ции после гидролиза и дегидрирования с Pd/C в CH_3COOH дает *dl*-гомодегидроабиетиновую к-ту (**VIII** R=CH_2COOH), т. пл. 173—174°, ИК-спектр которой идентичен спектру продукта гомологизации природной *d*-дегидроабиетиновой к-ты по Арндту-Эйстерту (т. пл. 146—147,5°). Расщепление **VIII** по Барбье-Виланду через соответствующий дифенилкарбинол приводит к **I**, т. пл. 179,5—180,5°, ИК-спектр которой идентичен спектру природной *d*-дегидроабиетиновой к-ты с т. пл. 171°. Строение **III** доказано встречным синтезом его метилового эфира из 6-метокси-2-аценафтона, образующего при р-ции с $CH_2ClCOOC_2H_5$ соответствующий глицидный эфир (**IX**), т. пл. 107—108,5°. При гидролизе и декарбоксилировании **IX** дает α-метил-6-метокси-2-нафталинуксусный альдегид; семикарбазон, т. пл. 173—174,5°, восстановление которого по Кижнеру приводит к метиловому эфиру **III**. Л. Бергельсон

1034. Сопряженное декарбоксилирование при аутоокислении дегидроабиетиновой кислоты. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И., Сороко Т. И., Изв. АН БССР, 1955, № 2, 131—135 (русс.) Весці АН БССР, 1955, № 2, 124—128 (белорус.)

Установлено, что аутоокисление дегидроабиетиновой к-ты (**I**) сопровождается ее декарбоксилированием.

Из канифоли (при 340°, 3 часа) получена «пирокислота», которую сульфируют; после кислотного гидролиза сульфодегидроабиетиновой к-ты получают **I**, т. пл. 172—173,5° (из сп.), [α]*D* + 63,77°. Аутоокисление **I** проведено в среде нафталина при 85 и 95° в присутствии ацетата Co (II) (1% от веса **I**). Для исследования кинетики аутоокисления служила ранее описанная установка (РЖХим, 1955, 51500). Кол-во поглощенного O_2 (и скорость аутоокисления) определено по привесу трубок с аскаритом, через которые пропускался газ из реакционного сосуда, вытесняемый током O_2. Аутоокисление **I** при начальной скорости 0,7 *мл* O_2 *мин*/1 *г* практически прекращалось после поглощения 0,21 моля O_2/моль **I**. После вытеснения газа из реакционного сосуда током O_2 скорость аутоокисления увеличилась до 0,56 *мл* O_2 *мин*/1 *г*; после поглощения еще 90 *мл* газа скорость аутоокисления резко снизилась. Анализ выделенного при р-ции газа показал наличие в нем 35—45% CO_2. Соотношение $CO_2 : O_2$ зависит от кол-ва **II** и мало изменяется в течение одного опыта. В атмосфере N_2 декарбоксилирование **I** не происходит. Авторы считают, что при аутоокислении и декарбоксилировании **I** протекают 4 процесса: 1) образование гидроперекисного радикала из радикала **I** по $C_{(9)}$; 2) образование радикала **I** по карбоксильной группе (**III**); 3) декарбоксилирование **III**; 4) отщепление H-атома от $C_{(9)}$ новой молекулы **I** в результате взаимодействия с **III**. А. Лютенберг

1035. Окисление метилового эфира 8-нитродегидроабиетиновой кислоты. З е й с с, Ц у ц у и (Oxidation of methyl 8-nitrodehydroabietate. Z e i s s H a r o l d H., T s u t s u i M i n o r u J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6707 (англ.)

Окислением 6,8 *г* метилового эфира 8-нитродегидроабиетиновой к-ты (**I**) описанным ранее способом (РЖ Хим, 1956, 35965, с последующим декарбоксилированием кислой фракции (т. пл. 140—150°) при 150—160° в вакууме получены нитрокетокислота (**II**), выход

II, IV, VI; III, V, VII; II, III R=NO₂; IV, V R=NH₂; VI, VII R=H

1,8 *г*, т. пл. 231—232° (из сп.), [α]*D* + 296° (*c* 0,7), и лактон нитроенола (**III**), выход 0,2 *г*, т. пл. 208—209° (из сп.), [α]*D* + 409° (*c* 0,23). Восстановлением Sn + + HCl (к-та) **II** и **III** переводят соответственно в аминокетокислоту (**IV**) и лактон аминоенола (**V**), выход 110 *мг* (из 300 *мг* **III**), т. пл. 86—87° (из сп.), [α]*D* + 133,5° (*c* 0,48). Диазотированием превращают **IV** или **V** в смесь кетокислоты (**VI**) и лактона енола (**VII**). Аналогичным окислением метилового эфира дегидроабиетиновой к-ты (3,14 *г*) с последующим декарбоксилированием кислой фракции (выход 220 *мг*, т. пл. 120°) при 160° также получают смесь **VI** (выход 99 *мг*) и **VII**, наряду с 1,12-диметил-1-карбометокси-7-ацетил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантроном-9, выход 17—20%, т. пл. 143—144° (из сп.). К смеси 1 *г* **II**, 20 *мл* CH_3COOH и 1 *г* Sn прибавляют за 20 час. 5 *мл* конц. HCl; после обработки получают **IV**, т. пл. 185—186° (из водн. сп.), [α]*D* + 125° (*c* 1,33). К смеси 340 *мг* **IV** и 0,5 *мл* конц. HCl прибавляют при 0—5° 0,08 *г* $NaNO_2$ и через 20 мин. 30%-ную H_3PO_2, выдерживают 20 час. при 0°, 30 мин. при 100°, обрабатывают и получают **VII**, выход 30 *мг*, [α]*D* + 163,5° (*c* 2,5), и **VI**, выход 240 *мг*, т. пл. 153—154° (из сп.), [α]*D* + 163° (*c* 0,57). Аналогично из **V** (140 *мг*) получают **VII** (23 *мг*) и **VI** (91 *мг*), т. пл. 154—156° (из сп.). Смесь 0,1 *г* **II** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 24 часа при 160°, добавляют 50 *мл* воды, нагревают 20 мин. при 100° и получают **III**, выход 80 *мг*, т. пл. 206—208° (из сп.).

С. Кустова

1036. Аутоокисление и окисление хромовым ангидридом лактона «окситетрагидроабиетиновой кислоты». М и н н, С а н д е р с о н, С а б л а с к и (The autoxidation and chromic anhydride oxidation of the lactone of «hydroxytetrahydroabietic acid». M i n n J a m e s, S a n d e r s o n T h o m a s F., S u b l u s k e y L e e A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 630—633 (англ.)

При перемешивании расплавленного лактона 4aα-окси-1β, 4вβ-диметил-7ξ-изопропил-8aα, 10β-пергидрофенантрен-1-карбоновой к-ты (**I**) (образующегося при обработке частично гидрированной канифоли минер. к-тами) в атмосфере O_2 с УФ-облучением образуются гидроперекись (**II**) (не выделена), лактон 4aα-окси-7-кето-1β, 4вβ-диметил-8aα, 10aβ-пергидрофенантренкарбоновой-1 к-ты (**III**) и 4aα-лактон 4aα, 14-диокси-7ξ-изопропил-1β,4в β-диметил-8aα,10a β-пергидрофенантренкарбоновой-1 к-ты (**IV**). **III** образуется также при восстановлении **II** $FeSO_4$. Окисление **I** O_2 в присутствии Co-катализатора или CrO_3 в CH_3COOH приводит к смеси **III**, **IV** и лактона 4a α-окси-7ξ-ацетил-1β, 4в β-диметил-8aα, 10aβ-пергидрофенантренкарбоновой-1 к-ты (**V**). **IV** синтезирован также действием CH_3MgJ на **V**. При р-ции **III** с CH_3MgJ и последующем дегидрировании с Pd/C образуется пимантрен (**VI**). При дегидратации **IV** с $KHSO_4$ и последующем озонировании выделен ацетон, откуда следует, что продукт дегидратации обладает строением (**VII**). Через 30,4 *г* расплавленного

I R = CH(CH₃)₂; H
II R = CH(CH₃)₂; OOH
III R = O
IV R = C(OH)(CH₃)₂; H
V R = COCH₃; H
VII R = (CH₃)₂
CH₃, O, CH₃, CO

I пропускают при 133—134° ток O_2, освещая смесь первые 2,5 часа УФ-светом. Через 11 час. содержание гидроперекисей составляет 10,5% (определено йодометрически). 60,8 *г* расплавленного **I** перемешивают (139°, 10 час. в присутствии 60 капель р-ра нафтената Co (6% Co) в атмосфере O_2. В летучей фракции (улавливают охлаждением сухим льдом) обнаруживают ацетон (в виде 2,4-динитрофенилгидразона). Продукт р-ции (50 *г*) хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3, промытой этилацетатом. С помощью C_6H_6 вымывают 35,2 *г* неизмененного **I**. Дальнейшим вымыванием C_6H_6 выделяют **III**, выход 12%, т. пл. 146,5—148° (из эф. и этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ — 3,6°. Смесью C_6H_6-CH_2Cl_2 (1 : 1) вымывают **IV**, выход 27%, т. пл. 180,5—181,5° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ — 7,5°. При дальнейшем вымывании CH_2Cl_2 и смесью эфира с CH_3OH выделяют сложные смеси неидентифицированных в-в (0,68 *г* и 0,91 *г* соответственно). При обработке смеси продуктов каталитич. окислении **I** реактивом Жирара получают **III** и **IV** с выходом 14% и 22% соответственно. При противоточном распределении продуктов аутоокисления **I** (29,2 *г*) выделяют 1,8 *г* масла (фракция A) (содержащего 48,3% гидроперекисей), 1,65 *г* **III** и 1,51 *г* **IV**. Р-р 1,35 *г* фракции A в 50 *мл* CH_3OH добавляют к р-ру 2,78 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 50 *мл* водн. CH_3OH (1 : 1). Смесь перемешивают 2 часа при 50—60° и выливают в воду. Продукт р-ции обрабатывают хлоргидратом 2,4-динитрофенилгидразина и хроматографированием на силикагеле (вымывают CH_2Cl_2) выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **II**, выход 300 *мг*, т. пл. 229—231°. К р-ру 30,4 *г* **I** в 500 *мл* CH_3COOH и 450 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют (7 час.) 33,3 *г* CrO_3. Продукт р-ции обрабатывают реактивом Жирара и кетонную фракцию хроматографируют на $Al_2O_3 \cdot C_6H_6$, вымывают **V**, выход 12%, т. пл. 138—139° (из изооктана); 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. пл. 231—235°, а вымыванием CH_2Cl_2 выделяют **III**, выход 6,5%. Щел.

гидролиз некетонной фракции приводят к **IV**, выход 29%. 1 *г* **III** и избыток CH_3MgJ перемешивают при 20° и продукт р-ции дегидрируют с 5%-ным Pd/C (300—325°, 8 час.). После экстракции эфиром и хроматографировании на силикагеле (вымывают гексаном) получают **VI**, выход 273 *мг*, т. пл. 84—85°; тринитробензолат, т. пл. 160—160,5°; пикрат, т. пл. 130—131°. 500 *мг* **V** перемешивают (20°, 18 час.) с р-ром, приготовленным из 160 *мг* Mg, 940 *мг* CH_3J и 25 *мл* эфира. После обработки получают **IV**, выход 90 *мг*.

Л. Бергельсон

1037. Химия даммаровой смолы. Милс, Уэрнер (The chemistry of dammar resin. Mills J. S., Werner A. E. A.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3132—3140 (англ.)

Хроматографически исследован состав даммаровой смолы (**I**), которая предварительно обрабатывалась горячим CH_3OH; нерастворимая часть, так называемая β-смола, отделялась и исследовалась отдельно. Показано, что β-смола состоит из низкомолекулярных полимеров с мол. весом от 1830 до 4040. Растворимая в спирте **I** состоит из смеси нейтр. и кислых тритерпенов. Выделен даммадиенилацетат $C_{32}H_{52}O_2$ (**II**) (151—153° (из сп.); + 60° (*с* 0,68); 0,19) (в скобках здесь и ниже указаны константы в-в: т-ра плавлений, $[\alpha]D$ и R_F. **II** перекристаллизован из спирта и гидролиз его спирт. щелочью дает даммадиенол $C_{30}H_{50}O$ (**III**) (136—138° (из CH_3OH); + 47° (*с* 0,6); 0,35). Показано присутствие в **III** двух двойных связей, что позволяет считать **III** тетрациклич. соединением. С малым выходом получен даммадиенон $C_{30}H_{48}O$ (**IV**) (72—75° (из CH_3OH); + 81° (*с* 0,78); 0,25). **IV** дает положительную р-цию Циммермана; в тритерпенах эта р-ция специфична для соединений, содержащих 3-кетогруппу. ИК-спектр **IV** содержит полосу, характерную для шестичленного циклич. кетона, а ИК-спектры в **III** и **IV**-полосы, указывающие на присутствие винилиденовой группы. Изомерные кетолы — оксидаммаренон $C_{30}H_{50}O_2$ (**V**) (145—147° (из CH_3OH); + 60° (*с* 1,34); 0,62) и оксидаммаренон (**VI**) (134—136° (из CH_3OH); + 66; (*с* 1,18); 0,62) — разделены хроматографически и кристаллизацией из водн. CH_3OH. Восстановлением **V** и **VI** получены изомерные даммарендиолы $C_{30}H_{52}O_2$ (142—144° (из CH_3NO_2); + 27 (*с* 1,23); 0,82) и (131—133° (из CH_3NO_2); + 33 (*с* 1,19); 0,82), которые получены также и из **I**. Оба диола содержат 3-β-оксигруппу. **V**, **VI** и даммаренедиолы — соединения тетрациклич. **V** и **VI** содержат 3-кетогруппу и OH-группу. Третичный характер OH-группы и тетрацикличность доказаны окислением CrO_3; в обоих случаях получен ацетон. Окислением **V** получают кристаллич. соединение $C_{27}H_{48}O_3$ (218—220° (из CH_3OH); + 53° (*с* 1,11);—), которое не дает окрашивания с тетранитрометаном, а окислением **VI** — насыщ. соединение (183—185° (из CH_3OH); + 69° (*с* 1,06); —). Оба эти соединения имеют одинаковую ф-лу и близкие ИК-спектры, подтверждающие наличие шестичленного циклич. кетона и насыщ. γ-лактонной группировки. Кетолы **V** и **VI** содержат изопропилиденовую группу. В образовании лактона принимает участие OH-группа. Если боковая цепь сходна с боковой цепью ланостерина (*а*), то кетол может содержать группировку (*б*), а оба лактона группу (*в*). Авторы предполагают, что лактоны содержат циклопропановый цикл. Третий кетол — оксигопанон $C_{30}H_{50}O_2$ (252—256° (из сп.); + 64° (*с* 1,68); 0,66) выделен наряду с **V** и **VI**; он изомерен с **V** и **VI**, содержит 3-кетогруппу и третичную OH-группу и имеет пентациклич. строение; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 241—243° (из сп.-бзл.); оксим, т. пл. 295—298° (из сп.-$CHCl_3$). Выделена урсоновая к-та (**VII**) $C_{30}H_{46}O_3$ (270—275° (с разл.); + 80° (*с* 0,9); 0,74); р-цией **VII** с диазометаном получен метиловый эфир **VII** $C_{31}H_{48}O_3$ (192—194° (из сп.); + 84° (*с* 1,23); 0,46), идентифицированный восстановлением и ацетилированием в метиловый эфир ацетата урсоловой к-ты $C_{33}H_{52}O_4$(245—247° (из CH_3OH); + 55° (*с* 1,22); 0,33): К-та $C_{30}H_{48-50}O_{60}$ (315 (с разл.); + 49° (*с* 1,58); 0,96) выделена из фракции к-т, нерастворимых в эфире; она идентична даммароловой к-те, т. пл. 325° (Mladenović, Barković, Monatsh. Chem., 1940, **73**, 206,214). Получен ее метиловый эфир, который при р-ции с тетранитрометаном дает желтую окраску. Главная часть кислотной фракции состоит из метилового эфира даммареноловой к-ты $C_{31}H_{52}O_3$ (**VIII**) (89—92° (из CH_3OH); + 41° (*с* 1,45); 0,54). Гидролизом **VIII** спирт. щелочью получена даммареноловая к-та $C_{30}H_{50}O_3$ (**IX**) (138—142° (из водн. CH_3OH); + 43° (*с* 0,98); 0,86). Доказано присутствие в **IX** OH-группы и двух двойных связей, одна из которых винилиденовая. Авторы предполагают для **IX** трициклич. строение. Окисление эфира приводит к образованию ацетона и триснор-γ-лактона, содержащего, как и **V**, боковую группу (*а*). При восстановлении **VIII** получен диол и его моноацетат. Подробно описаны способы выделения и исследования фракций хроматографирования, число которых достигает 56. Описаны также цветные р-ции при хроматографии на бумаге, выделены продукты окисления и восстановления отдельных компонентов. ИК-спектры определены в CS_2, $[\alpha]D$ определено в $CHCl_3$.

С. Каминская

1038. Строение нейтральных тетрациклических тритерпенов из даммаровой смолы. Косра, Уриссон, Такахаси (The constitution of the neutral tetracycle triterpenes of Dammer resin. Cosserat L., Ourisson G., Takahashi T.), Chemistry and Industry, 1956, № 12, 190—191 (англ.)

Содержащихся в смолах *Dipterocarpus. Dyeri*, *D. alatus*, *D. intricatus* и *D. arto carpifolius* в кол-вах 10—40% тритерпен (**I**) обладает свойствами, аналогичными свойствам диптерокарпола Ван-Италли; т. пл. 127°, после застывания т. пл. 135—136°, $[\alpha]D + 65°$. На основании изучения при помощи стандартных физ. и хим. методов установлено, что **I** является тетрациклич. соединением, содержащим группировку — CO — CH_2—, одну двойную связь, возможно тризамещ. и являющуюся частью боковой цепи, одну третичную OH-группу, находящуюся в α-положении к метильной группе и, возможно, отделенную от двойной связи двумя насыщ. связями. **I** дает семикарбазон, т. пл. 206—207°, и 2,4-динитрофенилгидразон в виде геля, т. пл. ~ 162°. **I** не дает депрессии при смешении с оксидаммареноном (см. пред. реф.).

М. Бурмистрова

1039. Структура холестерилена. Шопен (Strukture de l'α-cholestérylène. Chopin Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 258—268 (франц.)

Исследована структура в-в «312» (**I**) и «280» (**II**), образующихся при действии конц. H_2SO_4 на р-р холестерина в $CHCl_3$. **I** оказался идентичным продукту дегидратации пинакона из Δ^4-холестенона. Приписываемая авторами **I** структура бихолестатетраен-3, 5,3',5'-ила-3,3' соответствует данным УФ-спектра и подтверждается образованием при взаимодействии **I** с N-бромсукцинимидом (**III**) бихолестагексаен-3,5, 7, 3', 5', 7'-ила-3,3' (**IV**), максимум УФ-спектр которого соответствует вычисленному (Woodward, J. Amer.

Chem. Soc., 1942, **64,** 72). Дегидрогенизация **II** приводит к образованию γ-метилциклопентенфенантрена. При гидрировании как **I**, так и **II** образуется один и тот же продукт — смесь двух предельных углеводородов состава $C_{54}H_{94}$, один из которых, по аналогии с гидрированием 3,5-диенов ряда моностероидов, должен представлять собой 3 3, 3′ 3-бихолестанил (**V**). При окислении **II** надбензойной к-той получены дикарбоновая к-та $C_{25}H_{42}O_4$ (**VI**) в смеси с бензойной к-той, а также трехокись $C_{54}H_{88}O_3$ (**VII**), на основании чего сделан вывод о наличии в молекуле **II** трех двойных связей, положение которых не установлено. При взаимодействии **II** с **III** получены **IV**, бихолестапентаен-3,5, 7,3′,5′-ил-3,3′ (**VIII**), углеводород $C_{54}H_{83}$ (**IX**) и изомерный **II** углеводород $C_{54}H_{88}$ (**IIa**), по-видимому, имеющий гетероаннулярную диеновую систему. Установлена идентичность **II** с α-холестериленом. Спектральные данные подтверждают наличие в **II** трех конъюгированных связей. Продукт бромирования **II**, а также моноаддукт (**X**) и диаддукт (**XI**) **II** и малеинового ангидрида идентичны в-вам, полученным ранее (Owadès, Sobel, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73,** 4223). При термич. разложении **X** в вакууме образуется **II**; при аналогичной обработке **XI** получена смола, поэтому считают, что только **X** является продуктом нормальной диеновой конденсации. При озонировании **II** получена известная 2,3-секохолестан-2,3-диовая к-та (**XII**), полученная также при окислении холестанола. В соответствии с хим. спектральными данными авторы отвергают предположенные ранее ф-лы и принимают для **II** строение бихолестатриен-2′, 3,5-ила-3,3′. К р-ру 0,48 ммоля **I** в 50 *мл* горячего C_6H_6 добавляют 1,1 ммоля **III**, нагревают, приливают 0,5 *мл* пиридина, кипятят несколько минут и выливают в воду. После обычной обработки получают **IV**, выход 90 *мг*, т. пл. 235—236° (в запаянном капилляре; из бзл.-сп.), $[\alpha]^{19}D + 204°$ (*c* 0,11 хлф.). 270 *мг* **I** растворяют в 150 *мл* горячего циклогексана и гидрируют при 50—60° с 300 *мг* PtO_2. Обычным путем выделяют углеводороды с т. пл. 418—420°, $[\alpha]^{19}D$ 0° (*c* 0,05, хлф.) и с т. пл. 400—410°, $[\alpha]^{19}D + 38°$ (*c* 0,12; хлф.). Те же в-ва получают при гидрировании **II**. К суспензии 3,89 *г* **II** в 150 *мл* $CHCl_3$ приливают 50 *мл* 0,95 н. р-ра надбензойной к-ты в $CHCl_3$; через 24 часа при −8°, 67 час. при +5° и 96 час. при +20° йодометрическое титрование показывает поглощение 4,02 атома O на 1 моль **II**. Остаток после удаления $CHCl_3$ растворяют в ацетоне, высаживают C_6H_6, полученное аморфное в-во хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VII**, выход 120 *мг*, т. пл. 336—339° (из бзл.-эф.), $[\alpha]^{23}D + 32°$ (*c* 0,38; хлф.), не изменяется при ацетилировании в пиридине и бензоле при 70—75°, при обработке Br_2 в CCl_4 на холоду и при озонировании в CCl_4; ИК-спектр не показывает двойной связи. Суспензию 5 *г* **II** в 150 *мл* C_6H_6 обрабатывают 50 *мл* 1,08 н. р-ра надбензойной к-ты в $CHCl_3$. Через 72 часа при +5° констатировано 3,75 атомов O на 1 моль **II**. Кислые продукты извлекают 4%-ным NaOH, водн. слой подкисляют, осадок экстрагируют $CHCl_3$, остаток после удаления $CHCl_3$ обрабатывают кипящей водой и получают **VI**, выход 150 *мг*, т. пл. 201—202° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D + 40°$ (*c* 0,25; хлф.). К р-ру 1,36 ммоля **II** в 100 *мл* CCl_4 добавляют 2,92 ммоля **III** и кипятят 10 мин. К смеси прибавляют $CaCO_3$, диметиланилин, кипятят 15 мин., фильтруют горячим, промывают, сушат и упаривают в вакууме, получают **VIII**, выход 20 *мг*, т. пл. 206—210° (в блоке) и 290—292° (в запаянном капилляре), $[\alpha]^{20}D + 83°$ (*c* 0,09 хлф). К р-ру 2,72 ммоля **II** в 250 *мл* кипящего C_6H_6 добавляют 5,6 ммоля **III**, кипятят, приливают 5 *мл* пиридина, кипятят 10 мин.; после обработки получают продукт, кипятят его 6 час. с пиридином в C_6H_6 и получают **IX**, т. пл. 195—196° (в блоке, после 6 перекристаллизацией из бзл.) и 260—264° (в запаянном капилляре), $[\alpha]^{20}D + 20°$ (*c* 0,2; хлф.). Из маточных р-ров после хроматографирования на Al_2O_3, многократной перекристаллизации выделяют **IV** и **IIa**, т. пл. 210—212° (в запаянном капилляре; из бзл.-этилацетата), $[\alpha]^{20}D + 53°$ (*c* 0,38; хлф.). Смесь 1 моля **II** и 4 молей малеинового ангидрида кипятят 5 час., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят с этилацетатом, фильтруют горячим и по охлаждении получают **X**, т. пл. 208° (в блоке, из бзл.), $[\alpha]^{18}D + 75°$ (*c* 0,1 циклогексан;). При экстрагировании кипящим C_6H_6 нерастворимого в этилацетате в-ва из C_6H_6 получают **XII**; нерастворившаяся часть представляет собой **XI**, т. пл. 258—260° (в запаянном капилляре; из ксилола). **X** нагревают 1,5 часа при 250—290° и 0,05 *мм* в приборе для молекулярной перегонки, остаток обрабатывают C_6H_6 и получают **II**, выход почти колич. Через р-р 1,6 *г* **II** в 100 *мл* $CHCl_3$ пропускают в течение 75 мин. ток озонированного кислорода (5% O_3), упаривают в вакууме, приливают 30 *мл* воды, нагревают 2 часа при 100° и 10 мин. при кипении смеси. По охлаждении водн. слой экстрагируют эфиром, эфир. р-р обрабатывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, затем 10%-ным NaOH. При подкислении р-ра в NaOH осадка не выпадает; подкисление бикарбонатного р-ра дает резинообразное в-во, которое экстрагируют петр. эфиром и через 3 недели выдерживания получают **XII**, т. пл. 197—198° (в запаянном капилляре; из CH_3COOH), $[\alpha]j + 29°$ (*c* 1,16; хлф.). Приведены кривые ИК-спектров **I**, **II**, **IV** и продукта гидрирования **I** и **II**, кривые УФ-спектров продуктов взаимодействия **I** и **II** с **III**, а также данные ИК-и УФ-спектров для **IIa**, **IV**, **VIII** и **IX**.

М. Бурмистрова

1040. Определение структуры гиохолевой кислоты. Зиглер (The elucidation of the structure of hyocholic acid. Ziegler P.), Canad. J. Chem., 1956, **34,** № 4, 523—529 (англ.)

Из желчи свиньи выделена новая желчная к-та $C_{24}H_{40}O_5$, названная автором гиохолевой к-той (**I**). Окислением **I** CrO_3 и последующим метилированием получен триметиловый эфир 3-кетотилобилиановой к-ты (**II**). Последний восстановлением по Хуан — Минлуну превращен в известный триметиловый эфир тилобилиановой к-ты (**III**). Восстановление **III** $NaBH_4$ привело к известному диметиловому эфиру 3α-окси-3, 5-лактотилобилиановой к-ты (**IV**). На том основании, что **I** не дает нерастворимого дигитонида, одной из 3-OH-групп приписана α-ориентация. Учитывая наличие 3,5-лактонового кольца в **IV**, этот факт указывает на *цис*-сочленение колец *A* и *B* в **I**. Сравнением молекулярных вращений установлено, что две другие OH-группы в **I** занимают 6α- и 7α-положения. Таким образом **I** является 3α, 6α, 7α-триоксихолановой к-той. 1 *л* свиной желчи кипятят (60 час.) с 100 *г* NaOH. Смесь подкисляют и экстрагируют этилацетатом. После упаривания экстракта выпадает 50 *г* гиодезоксихолевой к-ты. Маточный р-р ацетилируют, обрабатывают гексаном и выделяют 15 *г* триацетата **I** (**V**), т. пл. 188—190° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D + 20{,}95°$ (*c* 1,22). Омылением **V** получают **I**, т. пл. 183—185° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}D + 4{,}59°$ (*c* 1,18), $[\alpha]^{25}D + 4{,}59°$ (*c* 1,1; сп.). Окислением (20°, 14 час.) 2 *г* **I** CrO_3 в CH_3COOH синтезируют **II**, выход 854 *мг*, т. пл. 140—142° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{25}D - 5{,}05°$ (*c* 0,29). Восстановлением по Хуан—Минлуну с последующей обработкой CH_2N_2 из 0,25 *г* **II** приготовляют 82 *мг* **III**, т. пл. 108—109° (из изооктана), $[\alpha]^{24}D - 13{,}6°$ (*c* 0,695). Восстановлением

(12 час., 20°) 0,1 *г* II $NaBH_4$ в CH_3OH с последующим метилированием получают 47 *мг* **IV**, т. пл. 157—159° (из эф.-гексана), $[\alpha]^2 D$ — 18,9° (*с* 0,61; диоксан). Приведены УФ-спектр **V** и ИК-спектры **II**, **III**, **IV**, и **V**. $[\alpha]D$ определены в диоксане. Г. Сегаль

1041. О стероидах. XIV. Перегруппировки 3,5-циклохолестанов основного характера. Лаблер Л., Шорм Ф., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 188—192

См. РЖХим, 1955, 34568.

1042. О стероидах. XV. Конфигурация 16-бромпроизводных андростана. Файкош (On steroids. XV. The configuration of some 16-bromo derivatives of androstane. Fajkoš J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 312—335 (англ., рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 40232

1043. Химия стероидов с лактонным кольцом *D*. Меррей, Джонсон, Педерсон, Отт (Chemistry of the steroidal *D*-ring lactones. Murray M. F., Johnson B. A., Pederson R. L., Ott A. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 981—984 (англ.)

Показано, что при окислении 3β-ацетоксиандростанона-17 (**I**) с помощью надуксусной к-ты образуется только лактон 3β-ацетокси-13α-окси-13,17-секоандростанкарбоновой-17 к-ты (**II**). Присутствие в продуктах окисления 16,17-секостероидов не обнаружено. Восстановлением **II** $LiAlH_4$ получают 13,17-секоандростантриол-3β,13α,17 (**III**), переходящий при окислении в лактон 3-кето-13α-окси-13,17-секоандростанкарбоновой-17 к-ты (**IV**). Обработка **III** C_6H_5COCl в пиридине приводит к смеси из трибензоата **III** (**V**) и 3β,17-дибензокси-13,17-*секо*-$\Delta^{13(18)}$-андростена (**VI**). При кипячении **V** с диметиланилином (**VII**) также образуется **VI**. При озонировании **VI** дает 3β,17-дибензокси-13,17-*секо*-18-норандростанон-13 (**VIII**), который под влиянием спирт. р-ра NaOH переходит в циклич. полукеталь (**IX**). Гидроксилированием (**VI**) OsO_4 синтезируют 13,17-секоандростантраол-3β,13,17,18 (**X**). 0,015 моля **II**, приготовленного по ранее описанному методу (Levy H. и др., J. Biol. Chem., 1947, **171**, 171) из **I**, восстанавливают (20°) 0,1125 моля $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране. Выделяют **III**, выход 80%, т. пл. 225—226° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +5° (сп.). 0,03 моля **III** обрабатывают (8 час., 20° и 1 час, 50°) 0,135 моля C_6H_5COCl в 100 *мл* пиридина. После охлаждения прибавляют 300 *мл* смеси эфир-CH_2Cl_2 (2:1) и промывают разб. HCl (к-той), 5%-ным р-ром NaOH и водой. После отгонки р-рителей остаток разбавляют 50 *мл* CH_2Cl_2 и 600 *мл* CH_3OH, выпадает **VI**, выход 49,7%, т. пл. 134—135° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —18° (хлф.). Из маточного р-ра выделяют **V**, выход 2,5%, т. пл. 175—176° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ +26° (хлф.). Кипячением (3 часа) **V** и **VII** получают **VI** с выходом 44%. Окислением 310 *мг* **III** CrO_3 в CH_3COOH (15 час., 20°) синтезируют **IV**, выход 204 *мг*, т. пл. 169—171° (из ацетона-технич. гексана). Озонирование **VI** в CH_2Cl_2-пиридине при —70° приводит к **VIII**, выход 63%, т. пл. 116—117° (из *изо*-C_3H_7OH). Обработкой **VIII** водно-спирт. р-ром NaOH (20°, 12 час.) получают **IX**, выход 68%, т. пл. 174—176° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +2° (сп). Гидроксилированием **VI** OsO_4 синтезируют **X**, выход 86%, т. пл. 229—230° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{23}D$ +23° (сп.).

Г. Сегаль

1044. *D*-гомоаннулирование 17α-окси-20-кетостероидов. Фукусима, Добринер, Хефлер, Кричевский, Херлинг, Робертс (The D-homoannulation of 17α-hydroxy-20-ketosteroids. Fukushima David K., Dobriner Shirley, Heffler Milton S., Kritchevsky T. H., Herling Friederike, Roberts Glyn), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6585—6591 (англ.)

Исследовалась перегруппировка 17-окси-20-кетостероидов в *D*-гомостероиды под воздействием оснований и к-т Льюиса. Нагревание 3β-ацетата аллопрегнандиол-3β,17α-она-20 (**I**) с водно-спирт. KOH привело к образованию смеси продуктов, из которой выделены 17aα-метил-*D*-гомоандростандиол-3β, 17aβ-он-17 (**II**), выход 71%, и 17aβ-метил-*D*-гомоандростандиол-3β,17aα-он-17 (**III**), выход 13%, наряду с незначительными кол-вами исходного стероида и, вероятно, 17a-кетоизомера. Вывод о строении этих соединений сделан на основании исследования ИК-спектров, р-ции с *м*-динитробензолом, ИК-спектров продуктов дейтерирования, а также р-ции этерификации и $[\alpha]$ *D*. Аналогично при перегруппировке прегнандиол-3α,17α-она-20 (**IV**) получены 17aα-метил-*D*-гомоэтиохоландиол-3α,17aβ-он-17 (**V**), выход 67%, и 17aβ-метил-*D*-гомоэтиохоландиол-3α,17aα-он-17 (**VI**), выход 16%. Строение **V** и **VI** выводится из соотношения изомеров, ИК-спектров и $[\alpha]$ *D*. Напротив перегруппировка под воздействием к-т Льюиса протекает с преимущественной миграцией связи $C_{(16)} — C_{(17)}$ и образованием 17a-кето-*D*-гомостероида, что объясняется преимущественным влиянием стерич. факторов. Так, при нагревании **I** с *трет*-бутилатом Al из реакционной массы после ацетилирования выделены 3β-ацетат **III** (**IIIa**) и 3-ацетат 17β-метил-*D*-гомоандростандиол-3β,17α-она-17a (**VII**, диол) наряду с соответствующим диацетатом (**VIIa**); **VIIa** получен также при перегруппировке **I** в присутствии BF_3 в CH_3COOH или *трет*-бутилата Al с последующим ацетилированием. Гидролизом **VIIa** получен **VII**, последний ацетилированием вновь превращен в 3-ацетат **VII** и **VIIa**. Аналогично протекает изомеризация **IV**, основным продуктом р-ции является 17β-метил-*D*-гомоэтиохоландиол-3α,17α-он-17a (**VIII**), выход 68%; **VI** образуется лишь в незначительном кол-ве. При нагревании **I** или соответствующего диола (**Ia**) выше их т-р плавления имеет место аналогичная перегруппировка с образованием смеси **VII** и **III** или 3-ацетата **VII** и **IIIa**. В этих же условиях **IV** образует смесь **VIII** и **VI**. Преимущественная α-ориентация гидроксила в образующихся продуктах объясняется ориентацией карбонила у $C_{(20)}$ благодаря водородной связи между этим карбонилом и гидроксилом у $C_{(17)}$. Высказано предположение, что изомер Δ^4-17aβ-метил-*D*-гомоандростенол-17aα-диона-3,17, полученный при перегруппировке Δ^4-прегненол-17α-диона-3,20 (Euw, Reichstein, Helv. chim. acta, 1941, **24**, 879), является Δ^4-17β-метил-*D*-гомоандростенол-17α-дионом-3,17. Р-р 250 *мг* **I** в 200 *мл* спирта кипятят с 200 *мл* 10%-ного KOH 4 часа, продукт р-ции экстрагируют этилацетатом, р-ритель удаляют, остаток хроматографируют на силикагеле. Из фракции спирт-CH_2Cl_2 (2 : 100) получают 159 *мг* **II**, т. пл. 200—200,5° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ —36,2°; 3-ацетат (**IIa**), т. пл. 158,5—159°, $[\alpha]^{26}D$ —36,3°. Ацетилированием **IIa** CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ в присутствии BF_3 получен диацетат **II**, т. пл. 217—218°, $[\alpha]^{24}D$ —6,4°; из последующих фракций выделяют 3 *мг* **I** и 29 *мг* **III**, т. пл. 272—275° (из этилацетата); ацетилированием **III** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 3 часа при 20° получен **IIIa**, т. пл. 234,5—235,5° (из ацетона-циклогексана), $[\alpha]^{23}D$

—35,6° (в ацетоне). Р-р 150 *мг* I и 500 *мг* *трет*-бутилата Al в 30 *мл* C_6H_5 кипятят 27 час., после обычной обработки и ацетилирования получают 129 *мг* полукристаллич. смеси, при хроматографировании которой на силикагеле из фракции 1%-ный спирт в смеси CH_2Cl_2-петр. эфир (1 : 1) получают 11 *мг* **VIIa**, из последующих фракций получают 78 *мг* ацетата **VII**, т. пл. 108,5—109,5° (из эф.-петр. эф)., $[\alpha]^{25}D$ +21,2°; из фракции 1%-ный спирт. в CH_2Cl_2 получают 15 *мг* **IIIa**. При перегруппировке **I** с $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (см. РЖХим, 1955, 9583) получают **VIIa**, содержащий примесь **IIIa**. 100 *мг* **VIIa** кипятят с 5%-ным KOH 1 час, получают 85 *мг* **VII**, т. пл. 182—182,5° (из этилацетата-ацетона), $[\alpha]^{33}D$ +32,9°. Нагревают 300 *мг* **I** при 240° 30 мин. При хроматографии на силикагеле продуктов р-ции получено 58 *мг* 3-ацетата **VII**, 198 *мг* **I** и 45 *мг* **IIIa**. Обрабатывают 500 *мг* **IV** водноспирт. KOH, как указано выше, при хроматографировании на силикагеле получают из фракции спирт-CH_2Cl_2 (2 : 100, 3 : 100) 335 *мг* **V**, т. пл. 186—187° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —14,5°; 3-ацетат (**Va**), т. пл. 171—171,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +8,9°; диацетат, т. пл. 187—190,5°, $[\alpha]^{23}D$ +34,9°. При вымывании CH_2Cl_2, содержащего 4% спирта, выделяют 77 *мг* **VI**, т. пл. 207—220° (из ацетона-петр. эф.), 3 ацетат (**VIa**), т. пл. 201,5—202,2° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ +8,9°. Р-р 60 *мг* **IVa** и 300 *мг* *трет*-бутилата Al в 10 *мл* C_6H_6 кипятят 18 час.; при хроматографировании на силикагеле из фракции циклогексан-C_6H_6 (1 : 1) насыщ. формамидом выделяют 4 *мг* в-ва неустановленного строения, т. пл. 172—174°, $[\alpha]^{26}D$ +46,4°, затем 2 *мг* **VI**, из фракции циклогексан-C_6H_6 (1 : 1) получают 41 *мг* **VIII**, т. пл. 169—170° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ +48,4°, 3-моноацетат (**VIIIa**), т. пл. 188—189,5° (из ацетон-петр эф.), $[\alpha]^{26}D$ +61,2°. Ацетилируют 100 *мг* **IV** CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и BF_3, продукты р-ции хроматографируют на силикагеле, получают 76 *мг* **VIIIa**, т. пл. 144—144,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +94,6°. 100 *мг* **IV** нагревают при 220—225° 30 мин., реакционную массу обрабатывают, как указано выше, получают 17 *мг* **IV**, 15 *мг* **VIII** и 31 *мг* **VI**. Дейтерирование проводилось по методу, описанному ранее (Jones, Coll, Nolin, J. Amer. Chem. Soc. 1952, **74**, 5662). Приведены данные ИК-спектров **IIa**, **IIIa**, **Va**, ацетата **VII** и **VIIIa**.

Э. Мистрюков

1045. Реакции адренокортикотропных гормонов с 2,4-динитрофенилгидразином. **Р е й х, С а м ю э л с** (The reaction of adrenocortical hormones with 2,4-dinitrophenylhydrazine. R e i c h H a n s, S a m u e l s B a r b a r a K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 65—67 (англ.)

Получены бисдинитрофенилгидразоны (БДНФГ) дезоксикортикостерона (**I**), Δ^4-прегнендион-3,20-диола-17α, 21 (**II**), кортизона (**III**) и кортизола (**IV**). Показано, что БДНФГ **I** (**V**) образуется при 20°, тогда как кипячение приводит к озазону (**VI**). Найдено, что 21-ацетаты **I**, **II**, **III** и **IV** дают только 3-монодинитрофенилгидразоны (МДНФГ). Последние после удаления избытка 2,4-динитрофенилгидразина (**VII**), как описано ранее (РЖХим, 1954, 32442), могут быть использованы для спектрофотометрич. колич. определения кортикоидов. Р-цией (20°, 2, 5 часа) **I** с **VII** в абс. спирте в присутствии следов конц. HCl (к-ты) приготовляют **V**, т. пл. 251—254° (из хлф-сп.); ацетат **V** (**VIII**), т. пл. 234—236° (из хлф.-сп.). Смесь **I** и **VII** кипятят 2 часа в абс. спирте в присутствии следов конц. HCl (к-ты), выпадает **VI**, выход 35%, т. пл. ∼ 215° (из хлф.-сп.). Из **II** и **VII** при 20° получают продукт, который хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 3) вымывают БДНФГ **II** (**IX**), т. пл. 200—203° (из хлф.-сп.). Аналогично приготовляют БДНФГ **III** (**X**), т. разл. 275—280°; 21-ацетат **X** (**XI**) после хроматографии на Al_2O_3 (вымывают смесью C_6H_6 $CHCl_3$) имеет т. пл. 201—203° (из хлф.-сп.); БДНФГ **IV** (**XII**), т. разл. 270°; 21-ацетат **XII** (**XIII**), т. пл. 236—240° (из разб. сп.). Р-цией 21-ацетата **II** с **VII** получают МДНФГ (**XIV**), который после хроматографии на Al_2O_3 имеет т. пл. 231—234° (из хлф.-сп.); а из 21-ацетата **IV** и **VII** синтезируют МДНФГ (**XV**), который после хроматографии на Al_2O_3 имеет т. пл. 235—240° (из хлф.-сп.). Приведены данные об УФ-спектрах **V** и **VIII**—**XV**.

Г. Сегаль

1046. Химическое исследование сапонина, полученного из заменителя *Polygala senega* L.: *Spergularia marginata* Kittel или *Spergularia media* L. Presl. **Б у ш е** (Étude chimique sur la saponine d'une falsification de *Polygala sénéga* L.: La *Sqergularia marginata* Kittel ou *Spergularia media* L. Presl. B o u c h é R.), J. pharmac. Belgique, 1955, № 5-6, 169—191 (франц.; рез. флам.)

Описано выделение и очистка спергулосапонина (**I**) из *Spergularia marginata* Kittel или *Spergularia media* L. Presl., заменителя *Polygala senega*, являющегося исходным сырьем для приготовления лечебного **I**. При гидролизе **I** образуются спергулагенин (**II**), $C_{30}H_{48-50}O_5$, по строению близкий α-амирину, и углеводы: глюкоза (**III**), арабиноза (**IV**), ксилоза (**V**) и рамноза (**VI**). Выделение **I** проводили по методике, описанной для сенегина (Jacobs, Isler, J. Biol. Chem., 1937, **119**, 155): сухой порошок ствола и корней *S. marginata* K. экстрагировали спиртом, через 24 часа фильтровали при 0° и получали неочищ. **I**, выход 80%. Для очистки метанольный р-р **I** осаждают ацетоном, после 5 осаждений гемолитич. индекс (ГИ) достигает постоянной величины 121500. 4,5 *г* **I** растворяют в 50 *мл* дистил. воды и подвергают электродиализу при 220 *в* и после сушки вымораживанием получают 2,6 *г* **I** с ГИ-145830, а после повторного электродиализа в спирт. р-ре получают 1,76 *г* **I** (с тем же ГИ и т. пл. 223—226°), в котором отсутствуют минеральные примеси, азотсодержащие в-ва, таннин, пектины. Электрофорез и хроматография на бумаге показывают однородность продукта Чистый **I** имеет т. пл. 232—233° (из CH_3OH) (*изо*-C_4H_9OH). $[\alpha]D$ +74,2°. Индекс вспенивания **I** (Kefler, Die Saponine, vicune, Springer (1929)) равен 16500. Приведены изменения величины ГИ для **I** в зависимости от величины pH. **I** ядовит для рыб в дозах 1/5000, за 60 мин.; по отношению к мышам ядовитость **I** незначительна. 10%-ный спирт. р-р **I** нагревают 30 мин. с 20%-ным спирт. р-ром HCl при 50°, центрифугируют, осадок промывают спиртом при 30° и водой и суспендируют в смеси (вода-спирт-HCl; 1 : 3 : 1). После нагревания 2 часа фильтруют при 60° и получают неочищ. **II**, т. пл. ∼ 240°. Р-р **II** в эфире фильтруют через Al_2O_3, вымывают спиртом и выделяют **II**, т. пл. 275,5—277° (из спирта при 60° и высаживанием водой из ацетона). Спектр **II** не содержит полос, свидетельствующих о наличии в его молекуле ассиметрич. двойной связи, характерной для лупеола или тетрациклич. терпенов. Наличие в **II** карбоксильной группы доказано декарбоксилированием его при 300° в присутствии Zn. При ацетилировании **II** в пиридине и без него образуется один и тот же ацетат, т. пл. 230°, $[\alpha]D$ —4°, что исключает наличие в нем третичной спиртовой группы. **II** дает семикарбазон, т. пл. 261—263°. Двойная связь в **II** не обнаруживается при окислении надбензойной к-той, но с $C(NO_2)_4$ в $CHCl_3$ **II** дает желтое окрашивание. Метилирование **II** посредством CH_2N_2 дает метиловый эфир **II**, т. пл. 192—193°, $[\alpha]D$ +30° (в сп.). Смесь 20 *г* **I** и 50 *г* Se нагревают 48 час. при 340—360° и после обработки продукта р-ции получают смесь углеводородов, из которой выделяют сапотален (**VII**) в виде пикрата (**VIII**), выход 677 *мг*, т. пл. 127—129° (в блоке Кофлера); стифнат (**IX**), т. пл. 154—155°. **VIII** и **IX** не дают депрессии с соответственными производными продуктов дегидри-

рования α- и β-амирина (Haworth, Chem. Soc. Ann. Rep., 1937, **34**, 327). **VII**, регенерированный из **VIII**, имеет т. кип. 147—148°/16 *мм*, 139—141°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,609, d^{15}_{15} 1,008. Кроме **VII**, при дегидрировании **I** получены: смесь замещ. нафталинов и углеводороды с т. пл. 294—299° (выход 2,7 *мг*) и с т. пл. ~245° (выход 3,1 *мг*), обладающие спектрами поглощения, аналогичными спектрам производных пицена. Для всех продуктов дегидрирования приведены данные УФ-спектров. На основании отрицательных результатов опытов окисления **II** надбензойной к-той и литературных данных по сравнительной активности двойной связи в α- и β-амирине, авторы относят **II** к группе α-амирина. Подтверждением этого служит образование конъюгированного диена при действии на **II** N-бромсукцинимида (**X**). Взаимодействие **X** и метилового эфира ацетата **II** приводит к продукту (**XI**), не содержащему галоида, но дающему окрашивание с $C(NO_2)_4$. УФ-спектр **XI** аналогичен УФ-спектру метилового эфира ацетилдегидроурсоловой к-ты (**XII**). В аналогичных условиях α-амирин образует конъюгированный диен, тогда как β-амирин дает конъюгированный триен. Водн. 3%-ный р-р **I** нагревают с 3,5%-ной H_2SO_4, к-ту удаляют обработкой смеси $BaCO_3$ или фильтрованием через смолу амберлит IKA 4B и хроматографированием на бумаге констатируют наличие **III**, **IV**, **V** и **VI**. Приведены образцы хроматограмм, т-р плавления выделенных сахаров и результаты их колич. и колориметрич. определений. Из 1 моля **I** образуется 1 моль **III**, 4 моля **IV**, 2 моля **V** и 1 моль **VI**. Приведены ИК- и УФ-спектры **II**, а также УФ-спектры **XI**, **XII** и ацетата амиратриенола.

М. Бурмистрова

1047. **О превращениях в ряду арилпропаноламинов.** **Пфанц, Видувильт** (Über Umlagerungsreaktionen in der Reihe der Arylpropanolamine. Pfanz H., Wieduwilt H.), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 11-12, 563—582 (нем.)

Разработан способ превращения *d*, *l*-псевдоэфедрина (**I**) в *d*, *l*-эфедрин (**II**) по схеме (все в-ва рацемич.): I→хлоргидрат 1-хлорпсевдоэфедрина (**III**) → 1-хлор-N-ацетилпсевдоэфедрин (**IV**) → хлоргидрат О-ацетилэфедрина (**V**) → **II**. Из **IV** получен непосредственно **II** при омылении в кислом и щел. р-рах. Превращение I→II в производственных условиях может быть осуществлено без выделения промежуточных в-в: хлоргидрат **I** обрабатывают $SOCl_2$, реакционную массу выливают в воду, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $NaHCO_3$, добавляют HCl (к-ту) и омыляют при кипении, выделяют **II**. Проверена возможность превращения оптически-активных в-в тем же путем. Из **II** и $SOCl_2$ образуется **III**. Другими р-циями не удалось достигнуть полного превращения **I** → **II**. При кипячении **III** с 2 н. HCl получены **I** и **II** (~5 : 1). N-ацетил-I (**VI**) при действии HCl (к-ты) превращается в О-ацетил-I, омыляемый HCl (к-той) в **I**. Из **VI** и $SOCl_2$ получено в-во, омыляемое HCl (к-той) до смеси **I** и **II** (2 : 3). Из N-ацетил-II (**VII**) после аналогичной обработки получен **I**. О-ацетил-II омыляется HCl (к-той) в II, O,N-диацетат-I и O,N-диацетат-II соответственно в I и в I+II (8 : 1). Изучены аналогичные превращения производных I и II, содержащих в пара-положениях $-NO_2$ или $-NH_2$, а также производных *d*, *l*-псевдонорэфедрина (**VIII**) и *d*, *l*-норэфедрина (**IX**). 38,9 *г* хлоргидрата **I** добавляют порциями к 116,7 *мл* $SOCl_2$ при 0°, затем оставляют на 15 мин. при 45° и упаривают в вакууме; добавляют 196 *мл* охлажд. ацетона; после стояния в холодильнике выход неочищ. **III**, 37,9 *г*; **III**, т. пл. 181—183° (из *н*-C_3H_7OH). К р-ру 25 *г* **III** в 125 *мл* воды при охлаждении льдом добавляют 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и затем порциями 60 *г* $NaHCO_3$. После этого перемешивают 1 час при 20°. Извлекают этилацетатом **IV**, выход неочищ. 25 *г* **IV**, т. пл. 101—103° (из этилацетата). 5 *г* **IV**, 25 *мл* 2 н. HCl, 1 час кипения, выделяют 4,4 *г* хлоргидрата **II**. 5 *г* **IV**, 20 *мл* спирта, 4 *мл* воды, 1 час кипения, выход неочищ. **V** 4,5 *г*; **V**, т. пл. 213—215° (из сп.). 3 *г* **V**, 20 *мл* 2 н. HCl, 30 мин. кипения, выход хлоргидрата **II** 2,5 *г*. Из 25 *г* **II** (аналогично получению **IV** из **III**) синтезирован **VII**, выход неочищ. 16 *г*; **VII**, т. пл. 78—81° (из воды). В р-р 1 *г* **VII** в 20 *мл* абс. эфира пропускают сухой HCl (газ), получают 1,2 *г* продукта присоединения (**X**), т. пл. 112—114°. 0,5 *г* **X** в 2,5 *мл* спирта кипятят 30 мин., выделяют 0,4 *г* **V**. Р-р 16,6 *г* основания **III** в 200 *мл* эфира смешивают с 17 *г* $NaHCO_3$, при охлаждении льдом прибавляют по каплям 10,5 *мл* C_6H_5COCl, через 48 час. стояния при ~20° выделяют 1-хлор-N-бензоилпсевдоэфедрин (**XI**), выход неочищ. 19,5 *г*; **XI**, т. пл. 98—99° (из бзл.-петр. эф.). 5 *г* **XI**, 25 *мл* 2 н. HCl, 1 час кипения, выделено 4,3 *г* хлоргидрата O-бензоилэфедрина (**XII**), т. пл. 187—189°. 3 *г* **XII**, 20 *мл* HCl (1 : 1), 2 часа кипения, выделено 1,1 *г* **II**. К смеси 20 *г* **I**, 80 *мл* C_6H_6 и 29,2 *мл* C_5H_5N добавляют 28,8 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают до 60°, оставляют на 12 час. и затем кипятят 15 мин., выделяют 15 *г* O, N-диацетата-I, т. кип. 168°/ /3 *мм*, $n^{22}D$ 1,5164. Аналогично получают O, N-диацетат-II, т. кип. 166°/3 *мм*, $n^{22}D$ 1,5160. Из 16 *г* хлоргидрата l-псевдоэфедрина и $SOCl_2$ (аналогично получению **III**) синтезируют хлоргидрат 1-хлорпсевдоэфедрина (**XIII**), выход неочищ. 14,8 *г*; **XIII**, т. пл. 192—194° (из *н*-C_3H_7OH). Охлажд. до 0° р-р 10 *г* **XIII** в 50 *мл* воды смешивают с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и добавляют частями 24 *г* $NaHCO_3$, после чего перемешивают 1 час при ~20°, добавляют 45 *мл* конц. HCl и кипятят 45 мин., выход хлоргидрата *d*-эфедрина 5 *г*, т. пл. 214—215° (из *н*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{15}D$ + 34,4 (*c* 5). 5 *г* O, N-диацетата-II вносят при 0° в 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,52), оставляют на 1 час при 0°, выливают на 100 *г* льда, выделяют *п*-нитропсевдоэфедрин в виде хлоргидрата (**XIV**), выход 1,5 *г*, т. пл. 190—195° (из сп.). Аналогично из 11 *г* **IV** получают *п*-нитро-1-хлор-N-ацетилпсевдоэфедрин (**XV**), выход неочищ. 5,2 *г*; **XV**, т. пл. 150—152° (из CH_3OH). 5 *г* **XV**, 25 *мл* 2 н. HCl, 1 час кипения, получают 4,3 *г* хлоргидрата *п*-нитроэфедрина (**XVI**), т. пл. 265—270° (из сп.). 5 *г* **XV**, 20 *мл* спирта, 4 *мл* воды, 1 час кипения, получен хлоргидрат *п*-нитро-O-ацетилэфедрина (**XVII**), выход неочищ. 4,9 *г*; **XVII**, т. пл. 225° (разл.; из водн. сп.). **XVII** получен также нитрованием **V**. 2,7 *г* **XIV** гидрируют в 50 *мл* CH_3OH с Pt из 0,05 *г* PtO_2, выделяют дихлоргидрат *п*-аминопсевдоэфедрина (**XVIII**), выход 2,3 *г*, т. пл. 152—154°. **XIV**, **XVI** и **XVIII** не реагируют с $SOCl_2$ или PCl_5. Из 40 *г* хлоргидрата **IX** и 120 *мл* $SOCl_2$ получают (как **III**) хлоргидрат 1-хлорпсевдонорэфедрина (**XIX**), выход неочищ. 41,0 *г*; **XIX**, т. пл. 196—199° (из сп.). При омылении **XIX** 2 н. HCl получены **VIII**+**IX** (~ 9 : 1). Из 15 *г* **XIX**, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 36 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды получают 13,7 *г* N-ацетил-1-хлорпсевдонорэфедрина (**XX**), т. пл. 140—142° (из этилацетата). 5 *г* **XX**, 25 *мл* 2 н. HCl, 1 час кипения, выделено 2,5 *г* хлоргидрата **IX** и 1,2 *г* хлоргидрата **VIII**. 2,5 *г* **XX**, 10 *мл* спирта и 2 *мл* воды, 3 часа кипения, выделен хлоргидрат O-ацетилнорэфедрина (**XXI**), выход неочищ. 2 *г*; **XXI**, т. пл. 184—186° (из сп.-эф.). Из 20 *г* хлоргидрата **VIII**, 21,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 50 *г* $NaHCO_3$ в 115 *мл* воды получают N-ацетилпсевдонорэфедрин (**XXII**), выход неочищ. 20,2 *г*; **XXII**, т. пл. 98—100° (из C_6H_6). Из 10 *г* **XXII** после обработки $SOCl_2$ и последующего омыления 2 н. HCl получены хлоргидраты **VIII** (4,6 *г*) и **IX** (2,1 *г*).

А. Кузовков

1048. **Частичное расщепление колхицина до октагидродеметоксидезоксидезацетамидоколхицина и гексагидродеметоксидезацетамидоколхицина.** **Рапопорт, Кампион, Гордон** (An alternative

degradation of colchicine to octahydrodemethoxydesoxydesacetamidocolchicine and hexahydrodemethoxydesacetamidocolchicine. Rapoport Henry, Campion John E., Gordon John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2389—2392 (англ.)

Разработан новый метод элиминирования ацетамидной группы у производных колхицина (ср. РЖХим, 1955, 26322). Гексагидродеметоксидезоксиколхицин (**I**) (ссылку см. выше) восстанавливают $LiAlH_4$ в аппарате Сокслета в эфирном р-ре в атмосфере N_2, получают N-этилгексагидродеметоксидезоксидезацетамидоколхицин (**II**), выход 92%, т. кип. 95°/0,03 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ — 190° (*c* 0,42; сп.). 0,33 *г* **II**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 5 *мл* C_5H_5N, 1 час кипения, получают N-этилгексагидродеметоксидезоксиколхицин (**III**), выход 91%, т. пл. 129,5—130,4°, т. возг. 110°/0,008 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ — 175° (*c* 1,11; сп.). Восстанавливают **III** (как **I**) $LiAlH_4$, ацетилированием (как **II**) отделяют вторичные амины, выделяют N, N'-диэтилгексагидродеметоксидезоксидезацетилколхицин (**IV**), выход 90%, т. кип. 70°/0,03 *мм*; пикрат, т. пл. 178—179° (из сп.). 0,441 *г* **IV** и 5,5 *мл* CH_3J нагревают в запаянной трубке в атмосфере N_2 при 75° 5 час., отфильтровывают йодистый диэтилдиметиламмоний. К фильтрату прибавляют 40 *мл* C_6H_6 и при промывании 3 н. CH_3COOH и водой отделяют 29% непрореагировавшего **IV**. Из бензольного р-ра получают 0,26 *г* масла; гидрируют последнее в лед. CH_3COOH с Pt из 0,018 *г* PtO_2 и с 0,036 *г* 5%-ного Pd/C; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_{14}, вымывают C_6H_{14} + C_6H_6 (9 : 1) октагидродеметоксидезоксидезацетамидоколхицин (**V**), выход 43%; диморфен. т. пл. 76,4—77,5° (**а**) (из CH_3OH), т. пл. 70—71° (**б**) (возгонка 60°/0,04 *мм*); при нагревании при 67—69° 45 мин. **б** переходит в **а**. Окись **V** получена р-цией с $C_6H_5CO_2OH$, выход 88%, т. пл. 115—116° (из C_6H_{14}).

I — V X = H_2; **I** R = $NHCOCH_3$; **II** R = NHC_2H_5; **III** R = $N(C_2H_5)COCH_3$; **IV** R = $N(C_2H_5)_2$; **V** R = H; **VI** R = $NHCOCH_3$, X = O; **VII — XI** X = = — $O(CH_2)_2O$—; **VII** R = $NHCOCH_3$; **VIII** R = NHC_2H_5; **IX** R = $N(C_2H_5)COCH_3$; **X** R = $N(C_2H_5)_2$; **XI** R = H; **XII** R = H, X = O; **XIII** R = H, X = $(SCH_3)_2$.

Р-р 1,62 *г* тетрагидродеметоксиколхицина (**VI**) (ссылку см. выше) и 3,2 *мл* этиленгликоля в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 18 час. в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, отгоняют воду, получают **VI** — этиленкеталь (**VII**), выход 91%, т. пл. 213—214° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ — 118° (*c* 1; сп.). **VII** восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране, 18 час. кипения в атмосфере N_2, получают этиленкеталь N-этилтетрагидродеметоксидезацетилколхицина (**VIII**), выход 88%, $[\alpha]^{25}D$ — 131° (*c* 0,99; сп.); производное с α-нафтилтиомочевиной, т. пл. 153—154° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 75,4° (*c* 0,25; сп.). Ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N превращают **VIII** в этиленкеталь N-этилтетрагидродеметоксиколхицина (**IX**), выход 96%, т. пл. 109—111° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ — 170° (*c* 0,7; сп.). **IX** восстанавливают $LiAlH_4$ (как **I**), получают этиленкеталь N,N-диэтилтетрагидродеметоксидезацетилколхицин (**X**), выход 92%, т. пл. 160—161° (из $C_{12}H_{14}$). Расщепление **X** по Гофману проводят в условиях расщепления **IV**, возвращают 42% **X**, получают после гидрирования этиленкеталь гексагидродеметоксидезацетамидоколхицина (**XI**), выход 39%, т. пл. 95—96° (из C_6H_6-C_6H_{14}), оптически неактивен. 49,7 *мг* **XI**, 25 *мл* сухого ацетона и 2 *мг* $CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 2 часа, охлаждают, добавляют 5 *мл* *M* $NaHCO_3$, отгоняют в вакууме ацетон. Остаток распределяют между C_6H_6 и водой. В-во из бензольного р-ра встряхивают 12 час. с 35 *мл* 20%-ного $NaHSO_3$, промыванием C_6H_6 отделяют 19,1 *мг* **XI**. Водн. р-р подщелачивают K_2CO_3, экстракцией C_6H_6 выделяют гексагидродеметоксидезацетамидоколхицин (**XII**), выход 54%, т. кип. 75°/5 μ. Р-р 52 *мг* **XII** в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют к 0,05 *г* $ZnCl_2$ и 0,05 *г* Na_2SO_4; р-ритель испаряют; к остатку прибавляют ~ 1,0 *мл* CH_3SH, запаивают трубку, встряхивают 1 час. при ~ 20° и оставляют на 24 часа; получают диметилмеркаптол **XII** (**XIII**), который очищают хроматографированием на Al_2O_3 из C_6H_6 + C_6H_{14} (1 : 3), вымывают C_6H_6 + C_6H_{14} (1 : 1), выход 67%, т. пл. 104—105° (из C_6H_{14}), т. возг. 90°/4 μ. Р-р 47 *мг* **XIII** в 35 *мл* спирта кипятят 15 час. с 1,2 *г* скелетного Ni в атмосфере N_2, получают **V**, выход 72%. С. Поддубная

1049. Алкалоиды *Senecio*: строение триходесмина. Адамс, Джантурко (Senecio Alkaloids: the structure of trichodesmine. Adams Roger, Gianturco Maurizio), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1922—1925 (англ.)

Триходесмин (**I**) (Меньшиков и Рубинштейн, Ber., 1935, **68**, 2039) при гидрировании с Pt (из PtO_2) поглощает 2 моля H_2, при этом восстанавливается двойная связь и происходит гидрогенолиз сложноэфирной группы, образуется тетрагидротриходесмин (**II**) $C_{18}H_{31}O_6N$, т. пл. 182°, $[\alpha]D$ — 20,4° (сп.). **II** является

I, IV; III, V; I, III R = $CH(CH_3)_2$; IV, V R = CH_3

внутренней солью аминокислоты. Из **II** при обработке катионитом Dowex-50 (в H-форме) образуется триходесминовая к-та (**III**) в результате внутримолекулярной переэтерификации между сложноэфирной связью при $C_{(7)}$ и OH-группой, находящейся в **II** в α-положении к COOH. **III**—$C_{10}H_{16}O_5$, т. пл. 209—211°; в ИК-спектре полосы γ-лактона OH-и COOH-групп. Наличие в **I** гликольной группы установлено при окислении HJO_4. *Транс*-конфигурация OH-групп в **I** доказана изучением скоростей р-ций HJO_4 с **I**, ридделлином, ретрорсином, сенецифиллином и монокроталлином (**IV**), а также получением из **I** и $SOCl_2$ при ~ 20° хлоргидрата кислого эфира $C_{18}H_{27}O_8NS \cdot HCl$, т. пл. 172°. Предложен механизм образования γ-кетокислоты при омылении **I**; по-видимому, гидролизу предшествует распад гликоля. При сравнении ИК-спектров установлена близость строения **I** и **IV**, **III** и монокроталиновой к-ты (**V**). Продолжены ф-лы **I** и **III**. А. Данилова

1050. Реакция алкалоидов *Rauwolfia* с укуснокислой ртутью. Превращение 3-изорезерпина в резерпин. Уэйсенборн, Дьясси (The reaction of *Rauwolfia* alkaloids with mercuric acetate. Conversion of 3-isoreserpine to reserpine. Weisenborn Frank L., Diassi Patrick A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 2022—2023 (англ.)

Предложен способ превращения в-в группы иохимбина (**I**), содержащих α-H у $C_{(3)}$, в менее стабильные в-ва, содержащие β-H у $C_{(3)}$. **I** окисляют $Hg(CH_3COO)_2$ в CH_3COOH 2 часа при 60°. Отфильтровывают $Hg_2(CH_3COO)_2$, осаждают Hg^{2+} в виде HgS, выделяют перхлорат 3-дегидроиохимбина (**II**), выход 85%, т. пл. 205—206°. При восстановлении **II** Zn и HCl (к-той) при ~ 20° (30 мин.) получен псевдоиохимбин (**III**), т. пл. 277—278°, $[\alpha]D$ + 28° (C_5H_5N). Восстановление **II** с Pt (из PtO_2) приводит к **I**. Аналогично **II** получены: из α-иохимбина 3-дегидро-α-иохимбин, перхлорат (**IV**) с т. пл. 211—212°; из 3-изорезерпина — 3-дегидрорезерпин, нитрат (**V**) с т. пл. 160—170°; из метил-3-изорезерпата — метил-3-дегидрорезерпат; из метил-3-изо-

II, IV-VI

резерпат-18-ацетата — метил-3-дегидрорезерпат-18-ацетат, перхлорат (VI)с т. пл. 234—237°. При восстановлении IV—VI Zn и 50%-ной CH_3COOH получены резерпин (VII), метилрезерпат (VIII) и метилрезерпат-18-ацетат. III, VII, VIII и дезерпидин не окисляются $Hg(CH_3COO)_2$ в этих условиях: по-видимому, только в-ва с аксиальным H у $C_{(3)}$ вступают в эту р-цию.

А. Данилова

1051. О пиколинах. Сообщение 3. Новый синтез конирина. Профт, Шнейдер (Über Picoline. 3. Mitteilung. Über eine neue Synthese des conyrins. Profft Elmar, Schneider Fritz), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 2, 99—104 (нем.)

К 5 молям 2-пиколина (I) и 25 *г* Na в автоклаве добавляют 5 молей этилена под давлением 60 *ат*, нагревают 2,5—3,5 часа при 120—130°, при этом давление поднимается до 85—90 *ат* и затем падает до 15—20 *ати*; выделяют 500 *г* продукта, который фракционируют в вакууме на 3 фракции: I, 1-(пиридил-2)-пропан или конирин (II), 3-(пиридил-2) пентан (III). I получают 70 *г*, т. кип. 30—32°/14 *мм*. II получают 115 *г*, т. кип. 60—61/14 *мм*. III получают 305 *г*, т. кип. 76—77°/14 *мм*, 195°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4878; пикрат, т. пл. 99—100°. II гидрируют на скелетном Ni под давлением при 250° и выделяют *dl*-1-(пиперидил-2)-пропан или *dl*-кониин (IV), выход 90 %, т. кип. 73—74°/18 *мм*, 168—171°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4497. При гидрировании 100 *г* III в аналогичных условиях выделяют 92 *г* *dl*-3-(пиперидил-2)-пентана (V), т. кип. 83—85°/18 *мм*, 202—204°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4459. 21,5 *г* IV, 19,5 *г* 2-винилпиридина (VI), 0,8 *г* CH_3COOH кипятят 5 час., фракционируют в вакууме, выделяют 29,6 *г* *dl*-1-(пиридил-2)-2-[2-(пропил-1)-пиперидил-1]-этана (VII), т. кип. 172—173°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5129; хлоргидрат, т. пл. 156—157°. 24,5 *г* V, 19 *г* VI, 0,9 *г* CH_3COOH кипятят 5 час. выделяют 20,2 *г* *dl*-1-(пиридил-2)-2-[2-(пентил-3)-пиперидил-1]-этана (VIII), т. кип. 189—190°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5121. 17,8 *г* VII восстанавливают 35 *г* Na в 300 *мл* абс. спирта, выделяют 10,1 *г* *dl*-1-(пиперидил-2)-2-[2-(пропил-1)-пиперидил-1] этана, т. кип. 169—172°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800; хлоргидрат, т. пл. 252°. 6,5 *г* VIII восстанавливают 12 *г* Na в 120 *мл* абс. спирта, выделяют 4,2 *г* 1-(пиперидил-2)-2-[2-(пентил-3)-пиперидил-1]-этана, т. кип. 184—187°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 46967.

В. Шибнев

1052. Пиридин-1-оксиды. II. Новый синтез рицинина. Тейлор, Кроветти (Pyridine-1-oxides. II. A new synthesis of ricinine. Taylor E. C., Jr, Crovetti Aldo J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 214—217 (англ.)

Новый синтез алкалоида рицинина (I). 3-пиколин был превращен (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 37306) в 4-нитро-3-пиколин-1-оксид (II). В 335 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 50 *г* II при 20—25°, затем при 30° прибавляют 96,5 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ за 1,5 часа и выдерживают еще 2,5 часа, после прибавления льда оставляют на 6—8 час. при 5° (общий объем ~ 1 *л*), выделяют 33,5 *г* N-оксида 4-нитроникотиновой к-ты (III), т. пл. 170—172° (из ацетона). Р-р 25 *г* III в 288 *мл* абс. CH_3OH и CH_3ONa (из 6,88 *г* Na и 210 *мл* CH_3OH) кипятят 1,75 часа; выделяют 17,6—18,7 *г* N-оксида 4-метоксиникотиновой к-ты, т. пл. 202° (разл.; из воды); метиловый эфир (IV), т. пл. 141—143°; пикрат, т. пл. 146—147° (из CH_3OH). 125 *мл* жидкого NH_3 и 7,47 *г* IV оставляют на 4 часа, испаряют NH_3 за 6—8 час., выделяют амид (V), выход 6,59—6,8 *г*, т. пл. 210—211° (разл.; из CH_3OH). 3,07 *г* V, 5,32 *г* PCl_5 и 10 *мл* $POCl_3$ нагревают 1,5 часа при 115—120°; выделяют 2,4-дихлорникотинонитрил (VI), выход 1,05 *г*, т. пл. 114—115° (из CH_3OH). При нагревании VI с CH_3ONa в течение 5 час. выделяют 2,4-диметокси-3-цианопиридин (VII). VII нагревают с CH_3J 10 час. при 155°, выделяют I. В 50 *мл* CH_3COCl при 0° прибавляют II и кипятят 2 часа; выделяют N-оксид 4-хлор-3-пиколина, выход 70%, т. пл. 121—123° (из петр. эф.). К 30—35 *мл* CH_3COCl при 0° добавляют 6,0 *г* III, через 2,5 часа кипения выделяют N-оксид 4-хлорникотиновой к-ты, выход 65%, т. пл. 145—146° (разл.). 6 *г* III и 120 *мл* абс. CH_3OH при 0° насыщают HCl и кипятят 2 часа, выделяют 4,1 *г* N-оксида метил-4-хлорникотината, т. пл. 84° (разл.); пикрат, т. пл. 146—147°. Р-р CH_3ONa (из 2,8 *г* Na и 250 *мл* CH_3OH) и 10 *г* 2-хлорникотинонитрила кипятят 1,5 часа; выделяют 7,6 *г* 2-метоксиникотинонитрила (VIII), т. пл. 75—77°, и 0,34 *г* 2-метоксиникотиноамида (IX), т. пл. 128—130°. Р-р 2 *г* VIII в 40 *мл* абс. спирта, 0,8 *г* KOH и 40 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 30 мин. при 65°, затем прибавляют 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 и нагревают еще 30 мин.; выделяют 1,59 *г* IX, выход 70%, т. пл. 130—131°.

В. Шибнев

1053. Синтез и стереохимия седамина. Бейерман, Эвеленс, Мюллер (On the synthesis and stereochemistry of sedamine. Beyerman H. C., Eveleens W., Müller Yvonne M. F., Miss), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 63—74 (англ.)

Синтезирован (±)-седамин (± I) и получен его диастереомер (±)-изоседамин (II). Осуществлено расщепление (±)-I и выделен (—)-I. 260 *г* C_6H_5CHO (III), 226 *г* α-пиколина (IV) и 110 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 40 час; выделяют 250 *г* 1-фенил-2-(α-пиридил)-этена (V), т. кип. 150—160°/3 *мм*. Р-р 155 *г* Br_2 в 100 *мл* CS_2 прибавляют при 20° к р-ру 176 *г* V в 200 *мл* CS_2, выделяют 196 *г* 1-фенил-2-(α-пиридил)-1,2-дибромэтана (VI), т. пл. 185—186°. 182 *г* VI кипятят 1,5 часа с р-ром 90 *г* KOH в 450 *мл* абс. спирта; выделяют 88,5 *г* фенил-(α-пиридил)-ацетилена (VII), т. кип. 160—164°/3—4 *мм*. 88,5 *г* VII кипятят 30 мин. с 400 *мл* 60%-ной H_2SO_4; выделяют 89 *г* α-фенацилпиридина (VIII), т. кип. 160—165°/2—3 *мм*. Р-р 68 *г* VIII и 103 *г* метил-*п*-толуолсульфоната (IX) в 125 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа; выделяют 117 *г* в-ва (X), т. пл. 154—155°. X гидрируют (Marion L. и др., Canad. J. Research, 1945, **23**, 165) и получают смесь α-фенацил-N-метилпиперидина (XI) и (±)-I, которые не разделяются через пикраты. Р-р 20 *г* неочищ. XI в 200 *мл* эфира прибавляют к р-ру 2,0 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира, кипятят 2 часа, выделяют 12,8 *г* (±)-I, т. пл. 90° (из петр. эф.); пикролонат, т. пл. 162—163° (из CH_3OH; в-во высушено при 111°/3 *мм*). Из маточного р-ра после выделения (±)-I при стоянии в холодильнике получен II, выход 1,5 *г*, т. пл. 68—69° (из петр. эф.); хлороаурат, т. пл. 157—158° (из водн. сп.); пикролонат, т. пл. 152—155° (из CH_3OH). При гидрировании XI в спирт. р-ре при 60—65° и 30 *ат* с Pt-катализатором (Frampton V. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4432), выход (±)-I и II 33 и 25%. Из 41,1 *г* *н*-C_4H_9Br и 3,8 *г* Li в р-ре эфира при т-ре 10—15° получают *н*-C_4H_9Li, затем р-р охлаждают до —30° и прибавляют р-р 22,3 *г* IV в 50 *мл* эфира за 15 мин., понижают т-ру до —70° и прибавляют холодный р-р 21,2 *г* III в 50 *мл* эфира и выдерживают 2,5 часа при —70°, затем оставляют на ночь при 20°, выделяют 15,25 *г* фенил-(α-пиколин)-карбинола (XII), т. пл. 110° (из петр. эф.). В горячий р-р 3,42 *г* XII в 7 *мл* C_6H_6 прибавляют 8 *г* IX и кипятят 1 час; выделяют 5,69 *г* (XIII), т. пл. 106—114°, затем твердеет и вновь т. пл. 163—165° (из CH_3OH-эф.). 11,4 *г* CH_3J прибавляют в р-р 3,7 *г* XII в 14 *мл* абс. спирта и кипятят 2 часа; выделяют 6 *г* (XIV), т. пл. 161—162°. 5,04 *г* XIII в 100 *мл* 96%-ного спирта гидрируют над Pt-катализатором (ссылку см. выше) 20 час. при 30 *атм* и 20°; кристаллизацией из петр. эфира разделяют (±)-I и II, выход 0,85 и 1,4 *г*. 6,045 *г* XIV в 130 *мл* 96%-ного спирта с 0,1 *г* Pt-катализатора гидрируют при 30 *атм* и 20°; выде-

ляют 6,11 *г* смеси **I** и **II**, выход 98%; перекристаллизацией из петр. эфира выделяют 0,74 *г* (±)-**I** и 1,6 *г* **II**.

(Piperidine ring)—CH_2—CH(OH)C_6H_5, N—CH_3 **I**; (pyridinium ring)—$CH_2CR'R''C_6H_5$, N^+—CH_3 X^- **X, XIII, XIV**

X R′ + R″ = O, X = — *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$; **XIII** R′=H, R″ = OH, X = *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$;

XIV R′ = H, R″ = OH, X = J

Из 6 *г* (±)-**I** и 9,8 *г* Lg (—)-дибензоилвинной к-ты в CH_3OH получают 6,8 *г* гидрата (—)-**I**-Lg-би-дибензилтартрата (**XV**), т. пл. 134—135° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22}D$ — 91,1° (*с* 1,9; сп.); после высушивания при 78°/15 *мм* над P_2O_5. т. пл. 137—141° (безводн. в-во). Из **XV** получен (—)-**I**, т. пл. 75° (из петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ — 88,1° (*с* 4,45; сп.); хлоргидрат, т. пл. 210—211° (из CH_3OH-эф.); хлораурат, т. пл. 157—158° (из водн. сп.); пикролонат, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). В. Шибнев

1054. Синтез α-фенацил-N-метилпиперидина («седаминкетона») в псевдофизиологических условиях. Б е й е р м а н, Э н т х о в е н (Synthesis of α-phenacyl-N-methylpireridine («seidamine-ketone») under pseudo-physiological conditions. **B e y e r m a n** H. C., **E n t h o v e n** P. H.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 82—84 (англ.)

N-метил-α-пиридон гидрируют со скелетным Ni при 150° и 130 *ат*; выделяют N-метил-α-пиперидон (**I**), т. кип. 101—102°/14 *мм*. Р-р 5 *г* **I** в 100 *мл* абс. эфира прибавляют к р-ру 0,52 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира и кипятят 45 мин. Затем прибавляют щел. р-р C_6H_5—CO—CH_2—COOH (**II**), полученный омылением 12 *г* этилового эфира **II** 2,5%-ным водн. KOH при ∼ 20°; подкисляют 1 н. HCl до pH 5; отгоняют эфир и оставляют на 48 час. при 20°; выделяют 0,6 *г* **I** и 4,2 *г* α-фенацил-N-метилпиперидина, т. кип. 135—136°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). В. Шибнев

1055. Енольная изомерия у производных тропина. Ф р и д м а н, Г л а д и ч (Enolisomerism in the tropine series. **F r i e d m a n n** C. A., **G l a d y c h** J. M. Z.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 310—313 (англ.)

При синтезе α-формилфенилацетилтропеина (**I**) из 11,9 *г* этилформиата (**II**) и 32 *г* фенилацетилтропеина (**III**) по известному методу (Asahina, Nogami, Proc. Imp. Acad., Tokyo, 1946, **16**, 229) получено ∼ 40% **I**, т. пл. 212—213° (разл.), и коричневое масло (**IV**), выход 10,4 *г*. Оба в-ва количественно гидролизуются водно-спирт. NaOH в тропин и фенилуксусную к-ту (**IV** быстрее, чем **I**) и образуют енольные бензоаты состава $C_{24}H_{25}O_4N$: в-во (**V**) из **I**; в-во(**VI**) из **IV**. **I** является полностью енольной формой (отсутствие C-O полосы в области 1730 $см^{-1}$), а **IV**, вероятно, таутомерной смесью енольной и альдегидной форм (полосы при 1735, 1700 и 1653 $см^{-1}$). ИК-спектры **V** и **VI** имеют одинаковый ход кривых в области 1650—700 $см^{-1}$, как и следует ожидать у геометрич. изомеров, и полосы 1700 и 1730 $см^{-1}$ у **V** и 1710 и 1730 $см^{-1}$ у **VI**. Батохромный сдвиг в 10 $см^{-1}$ у полосы C-O у **V** зависит от наличия водородной связи, что возможно при *транс*-расположении заместителей у двойной связи. Авторы приходят к

C_6H_5—C—C(=O)$OC_8H_{14}N$, RO—C—H **I, V**; C_6H_5C—C(=O)$OC_8H_{14}N$, H—C—OR **IV, VI**; **I, IV** R=H; **V, VI** R=C_6H_5CO

выводу наличия внутримолекулярной водородной связи в **I**, что подтверждается высокой т-рой плавления, солеобразным поведением, относительной нерастворимостью в органич. р-рителях и отсутствием образования енолята меди. К 2,9 *г* **I** в 50 *мл* 5%-ного NaOH при перемешивании по каплям добавляют 1,4 *мл* C_6H_5COCl, получен **V**, выход 2,3 *г*, т. пл. 130—131° (из ацетона). К 2,9 *г* **IV** в 20 *мл* сухого C_5H_5N при перемешивании добавляют 1,4 *мл* C_6H_5COCl, выдерживают 24 часа при 20°, выливают в 40 *мл* ледяной воды, получен **VI**, выход технич. продукта 2,1 *г*, т. пл. 117—119° (из ацетона). Л. Шахновский

1056. Алкалоиды из корней греческой белладонны. Ш т е й н е г г е р, Ф о к а с (Die Alkaloide der griechischen Belladonnawurzel. **S t e i n e g g e r** E., **P h o k a s** G.), Pharm. acta helv., 1956, **31**, № 5, 284—297 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Разработан метод обнаружения и разделения алкалоидов *Solanaceae* при помощи хроматографии на бумаге и распределительной хроматографии на целлюлозе. Из корней белладонны, собранной в Греции, выделены гиосциамин (**I**), скополамин (**II**), апоатропин, белладонин, кускгигрин (**III**) и новый алкалоид гелларадин (**IV**). В экстрактах, обработанных щелочью, обнаружены тропин (**V**) и скополин (**VI**). Корни белладонны были извлечены ранее описанным методом (King, Ware, J. Chem. Soc., 1941, 331). Сумма алкалоидов разделена на фракции при извлечении р-ра при pH 8,5 (фракция **а**) и 10—11 (фракция **б**). Фракции **а** и **б** (по 0,1 *г*) подвергались хроматографированию на колонках, наполненных целлюлозой (по 5 *г*). Р-ритель: этилацетат+25%-ная HCOOH (100 : 8), с последующим добавлением CH_3OH в увеличивающемся кол-ве (10, 20, 50 и 100% по отношению к смеси). Из **а** выделены **I**, **III** и **IV**. Из **б** получены **I**, **V** и **VI**. Приведены значения Rf выделенных алкалоидов в различных системах р-рителей. Т. Платонова

1057. К синтезу цитизина. Сообщение II: Получение производных хинолизона. Б о л ь м а н, Э н г л и ш, П о л и т т, З а н д е р, В е й з е (Zur Synthese des Cytisins. II. Mitteilung: Darstellung von Chinolizon-Derivaten. **B o h l m a n F e r d i n a n d**, **E n g l i s h A l f r e d**, **P o l i t t J o a c h i m**, **S a n d e r H a n W e i s e W o l f g a n g**), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 1831—1838 (нем).

Изучен синтез производных хинолизона-4 (**I**). При восстановлении диметилового эфира 2-пиколиндикарбоновой-3,5 к-ты (**II**) $LiAlH_4$ получают N=HCHC(CH_2OH)=CHC(CH_2OH)=CCH_3 (**III**). Из **III** при взаимодействии с $SOCl_2$ образуется 3,5-*бис*-хлорметил-2-пиколин (**IV**). Действием CH_3ONa на **IV** синтезируют 3,5-*бис*-метоксиметил-2-пиколин (**V**). При попытке получить Li-производное **V** р-цией с CH_3Li или C_6H_5Li наблюдалась полимеризация. Предложено объяснение механизма этой р-ции. 3,5-лутидин (**VI**) переводят в 2, 3, 5-коллидин (**VII**). Конденсацией Li-производного **VII** с диэтилугольным эфиром (**VIII**) получают этиловый эфир 3,5-лутидил-2-уксусной к-ты (**IX**), который при конденсации с этоксиметиленмалоновым эфиром (**X**) образует 1,3-дикарбэтокси-7,9-диметилхинолизон-(4) (**XI**). **V** в жидком NH_3 с KNH_2 и **VIII** образует этиловый эфир 3,5-*бис*-метоксиметилпиридил-(2)-уксусной к-ты (**XII**). Конденсацией **XII** с **X** получают 1,3-дикарбэтокси-7,9-*бис*-метоксиметилхинолизон-4 (**XIII**). Превращение **XIII** в 1,3-дикарбэтокси-7,9-*бис*-ацетоксиметилхинолизон-(4) (**XIV**) идет с незначительным выходом. Взаимодействием 2-пиколина (**XV**) с $NaNH_2$ в жидком NH_3 и последующей конденсацией с **X** получают 3-карбэтоксихинолизон-(4) (**XVI**). Омылением и декарбоксилированием **XVI** синтезируют **I**. Из **V** получают аналогично 3-карбэтокси-7,9-*бис*-метоксиметилхинолизон-(4) (**XVII**). Также из **II** синтезируют 7,9-*бис*-карбометокси-3-карбэтоксихинолизон-(4) (**XVIII**), который является исходным в-вом в синтезе тетрагидроцитизина. 300 *г* диэтилового эфира 2,6-лу-

тидиндикарбоновой-3,5,6 к-ты омыляют 180 *г* КОН в 1,5 *л* 60%-ного CH_3OH. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 8 *л* воды, при 90° прибавляют порциями 480 *г* $KMnO_4$ (8 час.); осадок отделяют, кипятят с 1 *л* воды (2 раза), подкисляют CH_3COOH до pH 5; добавлением $BaCl_2$ осаждают Ba-соли при 80°; осадок отделяют после стояния ~16 час., выход 460—480 *г*, при обработке разб. H_2SO_4 получают 2-пиколинтрикарбоновую-3,5,6 к-ту (**XIX**); триметиловый эфир, т. пл. 75° (из CH_3OH). Неочищ. **XIX** кипятят 3 часа с 600 *мл* лед. CH_3COOH, получают дикарбоновую-3,5 к-ту, выход 120—130 *г*. При этерификации последней (CH_3OH и H_2SO_4, 10 час. кипения) получают **II**, выход 80—90 *г*, т. пл. 88° (из CH_3OH). К 12 *г* $LiAlH_4$ в 1000 *мл* эфира при кипении прибавляют р-р 26 *г* **II** в эфире, нагревают 2 часа. К продукту р-ции (20 *г*) при охлаждении прибавляют 100 *мл* $SOCl_2$, нагревают 1 час при 100°, получают **IV**, выход 24 *г*, т. пл. 85° (из петр. эф.). 24 *г* **IV** в 50 *мл* CH_3OH нагревают 1 час. при 100° с избытком CH_3ONa, получают **V**, выход 71% (на **II**), т. кип. 128—132°/12 *мм* (т-ра бани); пикрат **V**, т. пл. 128°. 8,5 *г* K растворяют в 500 *мл* жидкого NH_3, добавлением $Fe(NO_3)_3$ получают р-р KNH_2, к которому добавляют 38 *г* **V** в 30 *мл* эфира, NH_3 испаряют, прибавляют эфир, кипятят 2 часа, добавляют 25,4 *г* **VIII**, нагревают 2 часа, выделяют 19 *г* **V** и 9,7 *г* **XII**, т. кип. 120—125°/0,02 *мм*; пикрат, т. пл. 114° (из CH_3OH). 9,7 *г* **XII** и 9,2 *г* **X** выдерживают при 180° 8 час.; получают **XIII**, выход 80%, т. пл. 75° (из ацетона и из лигр.). 1 *г* **XIII**, 5 *мл* CH_3OH, 0,1 *г* водн. р-ра NaOH выдерживают несколько часов при 20°, получают 3-карбокси-1-карбэтокси-7,9-*бис*-метоксиметилхинолизон-(4), выход 0,78 *г*, т. пл. 128° (из CH_3OH). 1 *г* **XIII** в 20 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над Pt (из 50 *мг* PtO_2) до поглощения 4 молей H_2; получают 1,3-дикарбэтокси-7,9-*бис*-метоксиметилоктагидрохинолизон-(4). К р-ру $NaNH_2$ (из 1,4 *г* Na и 250 *мл* жидкого NH_3) и 11 *г* **V** прибавляют по каплям 13,1 *г* **X**, выдерживают 10 мин. и разлагают NH_4Cl. Упаривают NH_3, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром. Р-ритель удаляют, отгоняют **V**, остаток нагревают 8 час. при 180°; растворяют в C_6H_6; фильтруют через Al_2O_3, получают **XVII**, выход 50%, т. пл. 131° (из лигр.). 100 *мг* **XIII**, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 каплям $SnCl_4$ нагревают 5 час. при 70°, выделяют **XIV**, т. пл. 134°. 500 *г* CH_3CH_2CHO, насыщ. NH_3, нагревают с 260 *г* параформа и 190 *мл* конц. водн. р-ра NH_3, при 230—250° в автоклаве (давление до 80 *ат*), экстрагируют эфиром, перегоняют, собирают фракцию, т. кип. 52—78°/13 *мм*, обрабатывают 12%-ным КОН и $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ для удаления вторичных оснований, получают **VI**, выход 72 *г*, т. кип. 59—61°/13 *мм*. Побочный продукт 3,5-диметил-2-этилпиридин, т. кип. 85—87°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 156°. К р-ру CH_3Li в эфире (970 *мл*, 0,545 н.) прибавляют по каплям 53,5 *г* **VI**, добавляют 300 *мл* толуола, эфир отгоняют. Реакционную массу нагревают 4 часа при 100°, разлагают льдом, выделяют **VII**, выход 67%, т. кип. 65—68°/12 *мм*. 36,3 *г* **VII** в эфире обрабатывают C_6H_5Li, прибавляют 39 *г* **VIII** в 100 *мл* эфира, выдерживают 1 час, выход **IX** 30%, т. кип. 125—135°/0,2 *мм* (т-ра бани). 17,4 *г* **IX** и 23,5 *г* **X** нагревают 2 часа при 200°, растворяют в 10 *мл* ацетона. При — 10° кристаллизуется **XI**, выход 5,9 *г*, т. пл. 102° (из ацетона). К $NaNH_2$ (из 2,3 *г* Na и 500 *мл* жидкого NH_3) прибавляют 9,2 *г* **XV**, через 15 мин. добавляют 0,1 моля **X** в 50 *мл* эфира, выдерживают 15 мин., получают **XVI**, т. кип. 150°/0,01 *мм* (т-ра бани), т. пл. 115° (из ацетона и лигр.). Р-р $NaNH_2$ (из 2,3 *г* Na и 600 *мл* жидкого NH_3) смешивают с р-ром 20 *г* **II** в 100 *мл* эфира, прибавляют по каплям 21 *г* **X**, через 30 мин. после обычной обработки выделяют продукт р-ции, отгоняют **II** при 120—140°/0,001 *мм* (т-ра бани), остаток нагревают 1 час при 150°, получают **XVIII**, выход 4,8 *г*, т. пл. 151° (из ацетона). 5,7 *г* **IV**, 50 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и 12 *г* $C_6H_5CH_2ONa$ нагревают 8 час. при 100°, получают 3,5-*бис*-бензилоксиметил-2-пиколин, выход 54%, т. кип. 155°/0,003 *мм* (т-ра бани); пикрат, т. пл. 135° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 32622.

Ю. Малина

1058. Синтез DL-цитизина. Питре (Sintesi della dl-citisina. Pitré D.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 12, 1046—1047 (итал.)

Краткое изложение схемы первого синтеза цитизина (РЖХим, 1956, 58178). Библ. 9 назв.

Л. Яновская

1059. Синтез флиндерсина. Браун, Хьюз, Ритчи (A synthesis of flindersine. Brown R. F. C., Hughes G. K., Ritchie E.), Chemistry and Industry, 1955, № 43, 1385 (англ.)

3R-4R′-хинолон-2 (**I**) (R=H, R′=OH) при обработке $(CH_3)_2C{=}CHCOCl$ в пиридине дает **I** (R=H, R′=OCO-CH=C$(CH_3)_2$), т. пл. 214°, изомеризация которого в присутствии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ приводит к **I** (R + R′= =—$COCH_2C(CH_3)_2O$—) (**II**), т. пл. 247°. Каталитич. гидрированием **II** получен соответствующий спирт, т. пл. 209°; дегидратация последнего с помощью P_2O_5 или $SOCl_2$ дает **I** (R + R′ = —CH=CHC$(CH_3)_2$O—) — флиндерсин.

Е. Цветков

1060. Синтез радиоактивно меченого папаверина (изохинолин-1-C^{14}) и установление положения изотопа в молекуле. Шринивасан, Турба (Synthese von radioaktiv markiertem Papaverin (Isochinolin-1-C^{14}) und Lokalisation des Isotops im Molekül. Shrinivasan V. R., Turba F.), Biochem. Z., 1956, **327**, № 5, 362—367 (нем.)

Для изучения механизма действия папаверина (**I**) и его судьбы в организме синтезирован C^{14}-меченый **I** (**II**) по схеме: 4-бромвератрол (**III**) + C_4H_9Li (**IV**) + + $C^{14}O_2$ → C^{14}-вератровая к-та (**V**) → C^{14}-хлорангидрид **V** (**VI**) → C^{14}-вератроилдиазометан (**VII**) $\xrightarrow{\text{гомовератриламин (VIII)}, Ag_2O}$ C^{14}-N-гомовератрилгомовератрамид (**IX**) → C^{14}-дигидропапаверин (**X**) → **II**. Окисление **II** $KMnO_4$ приводит к C^{14}-6,7-диметоксиизохинолин-1-карбоновой к-те (**XI**) и неактивной **V** (**XII**) (идентифицированы УФ-спектрами), что доказывает нахождение C^{14}-атома в положении 1 изохинолиновой части **II**, а также подтверждает механизм перегруппировки в синтезе Арндта-Айстерта (Hugett C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 3043). Биологич. активность **II**, испытанная на изолированной тощей кишке кролика, соответствует таковой **I**; УФ-спектры **II** и **I** (приведены кривые поглощения) совпадают. К **IV**, полученному испарением р-рителя в вакууме из 7 *мл* 0,47 *М* р-ра **IV** в петр. эфире, добавляют 5 *мл* свободного от перекисей абс. эфира (вакуум, охлаждение тверд. CO_2-ацетон), после растворения **IV** приливают еще 5 *мл* эфира, охлаждают р-р до — 170° и в токе N_2 прибавляют 1 *г* охлажд. **III**; затем реакционную колбу эвакуируют, повышают т-ру до —60°, через 15 мин. вводят сухой $C^{14}O_2$ (из 250 *мг* $BaC^{14}O_3$); после поглощения $C^{14}O_2$ (проверка по манометру) охлаждение снимают, приливают в атмосфере N_2 2 *мл* конц. HCl, **V** извлекают эфиром, выход 59%, т. пл. 177°. 148 *мг* **V** кипятят 5 час. в 2 *мл* $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ испаряют в вакууме, следы $SOCl_2$ удаляют двухкратной отгонкой с C_6H_6 в вакууме, к оставшемуся **VI** приливают эфир. р-р CH_2N_2 (из 1 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$, через сутки р-ритель отгоняют, в остатке **VII**, выход 116 *мг*, т. пл. 75° (из бзл.). К р-ру 116 *мг* **VII** в небольшом кол-ве спирта добавляют р-р 150 *мг* **VIII** в 3 *мл* спирта и Ag_2O (из 0,5 *г* $AgNO_3$ и NaOH), нагревают смесь на водяной бане 2 часа, р-ритель отгоняют, приливают к остатку разб. щелочь, извлекают **IX** $CHCl_3$

и высаживают из вытяжки петр. эфиром, выход 94 *мг*, т. пл. 124°. Р-р 94 *мг* **IX** и 0,5 *мл* $POCl_3$ в 1 *мл* толуола кипятят 90 мин., охлаждают, добавляют петр. эфир, осадок декантируют, растворяют в горячем спирте, подщелачивают р-р КОН, выливают в воду, спирт отгоняют, **X** извлекают C_6H_6, выход 83 *мг* (неочищ.). 83 *мг* **X** и 50 *мг* 30%-ного Pd/C нагревают 90 мин. в 1 *мл* тетралина до 195—200° в атмосфере N_2, по охлаждении добавляют C_6H_6, **II** извлекают 15%-ной HCl, кислый р-р **II** нейтрализуют NH_3 (газ.), **II** извлекают $CHCl_3$ и после удаления р-рителя очищают ионофорезом на бумаге (см. РЖХим Бх, 1955, 14218) (40×15 *м*, в 10%-ной HCOOH падение напряжения 5 *в/см*, 6 час.), выход **II** 48 *мг*, уд. активность $1{,}7 \cdot 10^5$ имп./мин. на 1 *мг*. 225 *мг* **I** с добавкой **II** растворяют в 0,7 *мл* 1 н. H_2SO_4, добавляют 6 *мл* 1,5%-ного водн. $KMnO_4$, по окончании р-ции осадок центрифугируют (из р-ра выделяют **XII** и $(COOH)_2$), суспендируют в 2—3 *мл* воды, насыщают SO_2, в осадке папаверальдин (**XIII**), в р-р добавляют 0,5%-ной Na_2CO_3, фильтруют, маточный р-р упаривают в вакууме досуха, остаток извлекают горячим спиртом, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, подкисляют разб. HCl, выпадает **XI**, уд. активность $1{,}2 \cdot 10^4$ имп./мин. на 1 *мг*. К 500 *мг* расплавленного КОН добавляют 100 *мг* **XIII**, после чего нагревание прекращают, плав растворяют в воде, подкисление дает **XII**. А. Хорлин

1061. Новый метод получения (+)-морфина из (+)-дигидротебаинона. Гото, Ямамото (Another method to prepare (+)-morphine from (+)-dihydrothebainone. Goto Kakuji, Yamamoto Izuru), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 1, 45—47 (англ.)

При бромировании 4 *г* (+)-дигидротебаинона (**I**) в лед. CH_3COOH получают 1, 5, 7-трибромдигидротебаинон, который кипятят 10 час. с 35 *мл* гликоля в 350 *мл* C_6H_6 с постепенной отгонкой, образуется этиленкеталь 1, 5, 7-трибромдигидротебаинона. Из реакционной массы отгоняют C_6H_6 и остаток обрабатывают 20 *мл* 20%-ного NaOH. Через 5 мин. добавляют 60 *мл* воды и извлекают $CHCl_3$ 4 *г* неочищ. этиленкеталя 1,7-дибромдигидрокодеинона (**II**). Из водн. р-ра выделяют 1 *г* 1-бромсиноменинона (из 1,5 *г* **I**). **II** нагревают 6 час. с р-ром 0,4 *г* Na в 20 *мл* гликоля при 140°, получают 1,6 *г* неочищ. этиленкеталя 1-бром-(+)-кодеинона (**III**). Выход улучшается при применении *н*-C_4H_9ONa. При нагревании 1,6 *г* **III** в 15 *мл* 2%-ной HCl 30 мин. при 100° получают 0,2 *г* 1-бром-(+)-кодеинона (**IV**), т. пл. 202° (из этилацетата). 0,18 *г* **IV** и 0,1 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* тетрагидрофурана кипятят 7,5 часа, выделяют 60 *мг* (+)-кодеина, т. пл. 268°. В. Шибнев

1062. Алкалоиды *Garrya*. III. Скелет алкалоидов *Garrya*. Уиснер, Армстронг, Бартлетт, Эдуардс (*Garrya* alkaloids. III. The skeletal structure of the *Garrya* alkaloids. Wiesner K., Armstrong R., Bartlett M. F., Edwards J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6068—6073 (англ.)

Предложены пространственная структурная ф-ла для дигидроветхина (**I**) и структуры ветхина (**II**) и гарриина (**III**). Соединение $C_{16}H_{15}N$, полученное при дегидрировании **II** при помощи Se при 340° (см. сообщение II, РЖХим, 1955, 557), является не фенантридином, как это предполагалось ранее, а 1-метил-7-этил-3-азафенантреном, что доказано синтезом. Для полученных пиролизом оснований А (**IV**) и В (**V**) также предложены структурные ф-лы, в которых не определено положение двойной связи пиперидинового цикла. При восстановлении **IV** и **V** $LiAlH_4$ получены тетрагидрооснование А (**VI**) и дигидрооснование В (**VII**) (см. ссылку выше). Обработка **VII** CH_2ClCH_2OH приводит к образованию **I**, а из **VI** получается не тетрагидроветхин, а его изомер; предполагается, что конфигурация гидроксила в **VI**, образовавшегося при восстановлении кетогруппы **IV**, противоположна конфигурации **II**. При окислении **VII** действием CrO_3 получен α, β-ненасыщ. кетон (**VIII**). Восстановление **VIII** $LiAlH_4$ приводит к в-ву (**IX**) изомерному **VII**. При гидрировании **IX** над PtO_2 в CH_3COOH получен **VI** и тем самым доказано, что в **IV** присутствует неизмененный скелет исходных алкалоидов. В результате окисления **VI** действием CrO_3 в пиридине происходит превращение пиперидинового цикла в Δ'-пиперидеиновый и получается основание (**X**). При ацетилировании и щелоч. гидролизе **VII** получается N-ацетильное производное (**XI**), при окислении которого CrO_3 в пиридине образуется амид (**XII**). При восстановлении йодметилата **IV** борогидридом натрия получается N-метилдигидрооснование А (**XIII**). При окислении **II** $KMnO_4$ расщепляется цикл у вторичной OH-группы, отщепляется экзоциклич. метиленовая группа и получаются две дикарбоновые к-ты (**XIV**) и (**XV**). При действии CH_2N_2 эти к-ты дают диметиловые эфиры (**XVI**) и (**XVII**). В ИК-спектре **XVI** линия лактама 1705 $см^{-1}$, а в ИК-спектре **XVII**—1650 $см^{-1}$. При щел. омылении **XVI** и **XVII** получены моноэфиры, которые далее не

IV $R^1 = O$, $R^2 = CH_3$; **V** $R^1 = ...OH$, $R^2 = CH_2$; **VI** $R = H$, $R^1 = OH$, $R^2 = CH_3$; **VII** $R = H$, $R^1 = ...OH$, $R_2 = CH_2$; **VIII** $R^1 = O$, $R^2 = CH_3$; **IX** $R = H$, $R^1 = OH$, $R^2 = CH_2$; **X** $R^1 = OH$, $R^2 = CH_3$; **XI** $R = COCH_3$, $R^1 ...OH$, $R^2 = CH_2$, **XII** $= COCH_3$, $R^1 = O$, $R^2 = CH_2$; **XIII** $R = CH_3$, $R^1 = O$, $R^2 = CH_3$; **XIV** $R^1 = H_2$, $R^2 = O$, $R^3 = R^4 = COOH$; **XV** $R^1 = O$, $R^2 = H_2$, $R^3 = R^4 = COOH$; **XXII** $R = CH_3$, $R^1 = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OH$; **XXIII** $R = CH_3$, $R^1 = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$

омыляются, что указывает на экранирование одного из карбоксилов. При кипячении **XIV** и **XV** с $(CH_3CO)_2O$ получены замещ. глутаровые ангидриды (**XVIII**) и (**XIX**). При восстановлении **XVII** $LiAlH_4$ и дегидрировании полученного триола над Se при 340° получают пимантрен (**XX**). При дегидрировании **XV** из нейтр. фракции также выделен **XX**, а при обработке кислотной фракции CH_2N_2 выделен 1-метил-7-карбометоксифенантрен (**XXI**). Предполагается, что 7-метильная группа **XX** образуется за счет восстановления карбоксила при дегидрировании. **II** и **III** представляют собой внутримолекулярные эфиры карбиноламинов. Карбиноламин (**XXII**), не содержащий OH-группы, способной образовать внутримолекулярный эфир, т. пл. 117—119° (из абс. эф.), получается при обработке щелочью йодметилата водн. р-ра **IV**. Это в-во не изменяется при нагревании до 90° (24 часа) в вакууме, а при сублимации (190°) превращается в **IV**. При перекристаллизации **XXII** из CH_3OH образуется метиловый эфир (**XXIII**) с т. пл. 110—111°. Р-р 0,83 *г* CrO_3 и 0,83 *г* **VI** в 29 *мл* пиридина встряхивают несколько часов и оставляют на 12 час. Хроматографированием выделено **X**, выход 0,47 *г*, т. пл. 220° (из ацетона). Р-р 1,7 *г* **VII** в 17 *мл*

пиридина окислен 3 *г* CrO_3 в 30 *мл* пиридина в тех же условиях. Получен **VIII**, выход 0,5 *г*, т. пл. 157—158° (из ацетона, после хроматографирования на Al_2O_3). При восстановлении 0,22 *г* **VIII** избытком $LiAlH_4$ в эфире получен **IX**, выход ~100%, т. пл. 181° (из эф.). Ацетилируют 0,25 *г* **VII** в 5 *мл* абс. пиридина 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при ~20° и оставляют с 0,1 *г* NaOH в 10 *мл* 50%-ного спирта, получают **XI**, выход ~100%, т. пл. 148° (из эф., петр. эф.). Окисляют 0,24 *г* **XI**, 0,24 *г* Cr_2O_3 в 9 *мл* пиридина, получают **XII**, выход 0,13 *г*, т. пл. 167—168° (из эф.; после хроматографирования на Al_2O_3). К 0,5 *г* йодметилата **IV** в 40 *мл* CH_3OH добавлено 60 *мг* $NaBH_4$ в 10 *мл* CH_3OH, через несколько часов смесь разложена водой, получен **XIII**, выход 400 *мг*, т. пл. 144—145° (из CH_3OH). К 10 *г* **II** в 700 *мл* ацетона за 2 часа добавляют $KMnO_4$, перемешивают 5 час., фильтруют, осадок MnO_2 обрабатывают SO_2 в смеси воды и $CHCl_3$, водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, кислотную фракцию подвергают противоточному распределению в автоматич. аппарате на 50 фракций. Из 36—47 фракций получена **XV**, выход 0,925 *г*, т. пл. 262—263° (из CH_3OH-этилацетат). При обработке **XV** CH_2N_2 в CH_3OH получен **XVII** (возгонка в вакууме при 180°). Кипятят 166 *мг* **XVII** в 10 *мл* CH_3OH с 7 *мл* 0,25 н. NaOH 2 часа, получают монометиловый эфир **XV**, выход 146 *мг*, т. пл. 269—270° (из CH_3OH). Кипятят 143 *мг* **XV** с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 4 часа, получают **XIX**, т. пл. ~270° (возгонка в вакууме). Из фракций 23—30 получают **XIV**, выход 548 *мг*, т. пл. 247—249° (из CH_3OH-этилацетата); монометиловый эфир, т. пл. 138° (из этилацетата). **XVIII**, т. пл. 202—205° (из эф.). Нагревают 1 *г* **XV** с 2 *г* Se при 340° 9 час. под азотом. Кислотную фракцию (137 *мг*) этерифицируют диазометаном и получают **XXI**, выход 17 *мг*, т. пл. 100—110° (хроматографирование на Al_2O_3 в C_6H_6, вымывание CH_3OH). Кипятят 1,303 *г* **XVII** с избытком $LiAlH_4$ 12 час. Полученное масло (1,105 *г*) нагревают с 2,2 *г* Se при 340° 9 час. под азотом. Нейтр. фракцию хроматографируют на Al_2O_3 в C_6H_6, вымывают петр. эфиром и выделяют **XX** в виде тринитробензоата, выход 30 *мг*, т. пл. 157°, при хроматографировании которого на Al_2O_3 выделяется свободный **XX**. Приведены данные о спектрах **VIII**, **X**, **XII**, **XIII**, **XVI**, **XVII**, **XVIII**, **XIX**, **XXI**, **XXII** и **XXIII**. Н. Швецов

1063. Производные теоброминкарбоновой-1 и теобромин-1-уксусной кислот. Какаче, Цифферо (Derivati degli acidi teobromin-1-carbonico e teobromin-1-acetico. Cacace Fulvio, Zifferero Maurizio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 1026—1030 (итал.)

Действием диметиламина и диэтиламина на хлорангидрид теоброминкарбоновой-1 к-ты (**I**) (C_6H_6, охлаждение) приготовлены диметиламид, т. пл. 151,5—152° (из бзл.-петр. эф.), и диэтиламид теоброминкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 154,5—155° (из бзл.-петр. эф.). При р-ции метил-(**II**) или этиламина (**III**) с **I** образуются не соответствующие алкиламиды, а хлоргидрат амина, теобромин (**IV**) и *симм*-диметил-(или диэтил)-мочевина. Аналогично при р-ции **II** или **III** с этиловым эфиром теоброминкарбоновой-1 к-ты получается **IV** и N-метил- или N-этилмочевина. Этиловый эфир теобромин-1-уксусной к-ты (**V**), напротив, реагирует с первичными аминами (**II**, **III**, гидразин, этилендиамин) при нагревании до 120° в течение 6 час., образуя соответственно метиламид, т. пл. 304—305° (разл.; из сп.), этиламид, т. пл. 307,5° (разл.; из сп.), гидразид, т. пл. 300° (разл.; из сп.) и β-аминоэтиламид теобромин-1-уксусной к-ты, т. пл. 200—202° (разл.; из *н*-бутанола). Диалкиламины и оксиалкиламины не действуют на **V**. К кипящей смеси 10 *г* **IV** и р-ра 1,25 *г* Na в 100 *мл* безводн. спирта добавляют избыток соответствующего замещ. амида хлоруксусной к-ты, перемешивают несколько часов, получают диметиламид, т. пл. 226—227° (из сп.-эф.), фениламид, т. пл. 266—266,5° (разл. из сп.), и бензиламид теобромин-1-уксусной к-ты, т. пл. 251—252° (разл.; из сп.). 5 *г* теобромин-1-уксусной к-ты кипятят с 5 *г* $SOCl_2$ в 20 *мл* безводн. C_6H_6 до прекращения выделения HCl, получают хлорангидрид теобромин-1-уксусной к-ты. Л. Яновская

1064. Алкалоиды чемерицы. 1. Некоторые эфиры цевина и состав «цевиндикалия». Вейделек, Трчка (Veratrum — Alkaloide. I. Über einige Ester des Cevins und die Zusammensetzung des «Cevindikaliums». Vejdělek Z. J., Trčka V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 743—753 (нем.; рез. русс.).

См. РЖХим, 1956, 32614.

1065. Алкалоиды *Pinus*. Алкалоиды из *P. sabiniana* и родственных видов. Таллент, Стромберг, Хорнинг (*Pinus* alkaloids. The alkaloids of *P. sabiniana* Dougl. and related species. Tallent W. H., Stromberg V. L., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6361—6364 (англ.)

Установлено наличие (+)-α-пипеколина (**I**) и нового алкалоида пинидина (**II**) в иглах ряда калифорнийских видов *Pinus*. Алкалоиды найдены в *P. attenuata* Lemmon, *coulteri* D. Don, *monophylla* Torr. and Frem., *pinceana* Gordon, *radiata* D. Don, *remorata* Mason, *sabiniana* Dougl., *jeffreyi* Balfour, *torreyana* Parry. Последние три содержат **II** (0,28; 0,12 и 0,08% соответственно) и в то же время не содержат бициклич. терпенов. При озонолизе **I** образуется CH_3CHO, что указывает на наличие группы $CH_3CH{=}C$. **I** является моноциклич. вторичным амином, возможно, производным пиперидина. 3 *кг* размолотых свежих игл *Pinus sabiniana* смешивают с 750 *г* Na_2CO_3 и 10 *л* воды и перегоняют с паром. Смесь аминов, полученных из 57 *кг* материала, разгоняют на колонке, получены 2 фракции: (а), выход 0,03%, т. кип. 117—119°; (б), выход 0,28%, т. кип. 174—177°. В (а) содержится **I** (идентифицирован сравнением с синтетич. продуктом). Из (б) получен **II**, $C_9H_{17}N$, т. кип. 176—177°/751 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4622, $[\alpha]^{25}_{435}$ — 23,4° (*c* 1,88; абс. сп.), $[\alpha]^{25}_{589}$ — 10,5° (*c* 1,88; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 244—246° (из этилацетата-сп.); иодметилат (по-видимому, иодгидрат N-метил-**I**), т. пл. 214—218° (из этилацетата-сп. и бзл.-CH_3OH). Р-р **II** в C_2H_5OH гидрируют в присутствии 10%-ного Pd/C, получен дигидропинидин, т. кип. 173—174°/751 *мм*, выход колич., $n^{21,5}D$ 1,4460, $[\alpha]^{25}_{589}$ — 1,2° (*c* 1,617; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 247—248° (из этилацетата). В р-р 1,68 *г* **II** в 18 *мл* CH_3COOH пропускают озон 1,5 часа, затем массу добавляют по каплям к 1 *г* Zn-пыли в 20 *мл* воды, выделен димедон ацетальдегида, выход 63 *мг*, т. пл. 140—145°. Л. Шахновский

1066. Алкалоиды *Crotalaria juncea*. Адамс, Джантурко (The alkaloids of *crotalaria juncea* Adams Roger, Gianturco Maurizio), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1919—1921 (англ.)

Экстракцией семян *Crotalaria juncea* спиртом получена сумма алкалоидов (0,003%), в которой при хроматографии на бумаге установлено наличие в-в с R_f 0,40, 0,58 и 0,62 (бутанол +5%-ная CH_3COOH, 1 : 1). Методом распределительной хроматографии на целлите 545 (РЖХим, 1956, 68466) из смеси выделены сенеционин, сенецифиллин и ридделлин. Растительный материал после извлечения спиртом извлекали CH_3OH. В экстракте установлено наличие в-ва R_f 0,38 и 0,54. Обработкой суммы экстрактивных в-в водой отделен β-окиси-N-метил-DL-норвалин А. В-ва, не растворимые в воде, разделены на колонке с флоризилом. Вымыванием $CHCl_3$ по-

лучен триходесмин (R_f 0,54); последующим вымыванием смесью $CHCl_3$-н-C_3H_7OH (4 : 1) получен новый алкалоид-юнцеин $C_{18}H_{27}NO_7$, R_f 0,38, т. пл. 191—192°, $[\alpha] D$ —3° (с 0,8; C_5H_5N). А. Данилова

1067. Витамин B_{12}. XXV. 3,3-диметил-2,5-диоксопирролидин-4-пропионамид, как новый продукт деградации. Кюл, Шанк, Мур, Фолкерс (Vitamin B_{12}. XXV. 3,3-dimethyl-2,5-dioxopyrrolidine-4-propionamide: a new degradation product. Kuehl Frederick A., Jr, Shunk Clifford H., Moore Marjorie, Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4418—4419 (англ.)

Найдено, что при окислении витамина B_{12} (I), наряду с 5,6-диметилбензимидазолом (II) и лактоном 3,3-диметил-2,5-диоксо-4-оксипирролидин-4-пропионовой к-ты (III), образуется оптически деятельный амид 3,3-диметил-2,5-диоксопирролидин-4-пропионовой к-ты (IV). Р-р 5 г I и 17,4 г Na_2CrO_4 в 300 мл лед. CH_3-COOH после 3 час. стояния при ~ 20° нагревают 12 час. на паровой бане, удаляют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в воде, подкисляют HCl до pH 2, извлекают 16 час. $CHCl_3$, остаток после отгонки $CHCl_3$ растворяют в воде, доводят pH до 7 и снова экстрагируют $CHCl_3$. Для отделения II остаток после удаления $CHCl_3$ снова растворяют в воде, подкисляют до pH 2 и извлекают $CHCl_3$. Растворенные в $CHCl_3$ III и IV подвергают разделению методом противотока. Получают 25,6 мг IV, т. пл. 150,5—151° (после возгонки в вакууме, из ацетона), $[\alpha]^{25}D$— 42°. Строение IV доказано его синтезом из 3,3-диметил-2,5-диоксопирролидин-4-пропионовой к-ты (V), получаемой при окислении кислотного гидролизата I (см. сообщение XXIV, РЖХим, 1956, 43312), а также превращением (при действии HCl) в 2-метилпентантрикарбоновую-2,3,5 к-ту. Высказано мнение, что карбоксильная группа V генетически связана с карбамидной группой IV, изначально присутствующей в I. А. Травин

1068. Витамин B_{12}. XXVI. Деградация фактора III до 5-оксибензимидазола, его производные и биосинтез фактора III. Робинсон, Миллер, Мак-Ферсон, Фолкерс (Vitamin B_{12}. XXVI. Degradation of factor III to 5-hydroxybenzimidazole and derivatives and biosynthesis of factor III. Robinson F. M., Miller I. M., McPherson I. F., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5192 (англ.)

Из гидролизата фактора III (РЖХимБх, 1956, 2251) 6 н. HCl (21 час., 150°) выделен 5-оксибензимидазол (I), R_f (бутанол-CH_3COOH-вода) 0,65; пикрат, т. пл. 220—225°; полиморфный хлоргидрат, т. пл. 185—190°. I получен из 5-метоксибензимидазола действием HBr (к-ты). Из I и фактора B (РЖХимБх, 1955, 9879) при помощи *Escherichia coli* получены 2 красных кристаллич. Co-комплекса; один из них идентичен с фактором III. Приведены данные УФ-спектра I. А. Травин

1069. Кристаллическое соединение бензилпенициллина с N-этилпиперидинбензилпенициллином. Шолтес (A g-penicillinnek N-etil-piperidin-g-penicillinnel képezett kristályos vegyülete. Soltész Jenö), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 38 (венг.)

Из конц. водн. р-ра этилпиперидинбензилпенициллина (I) при pH 5,3 выделяется кристаллич. осадок, состоящий из 1 моля I и 1 моля бензилпенициллина, т. пл. 133—138°. В-во биологически активно более чем I. Состав установлен определением мол. веса, ацидиметрич. титрованием, определением содержания N-этилпиперидина и по данным элементарного анализа. Г. Челпанова

1070. Определение молекулярного веса актиномицинов и их продуктов разложения с применением метода окислительно-восстановительного титрования. Брокман, Фовинкель (Molekulargewichtsbestimmung der Actinomycine und ihrer Abbauprodukte durch Redoxititration. Brockmann H., Vohwinkel K.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 618—619 (нем.)

Метод основан на восстановлении хиноидных систем актиномицинов (I) и их производных до светло-желтых лейкосоединений. В качестве восстановителей применяют р-р $TiCl_3$ в 50%-ной CH_3COOH или р-р $(CH_3COO)_2Cr$ в 70%-ном CH_3OH. Поскольку I содержат только 1 хиноидную систему, найденные методом окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) эквиваленты соответствуют мол. весам. Экспериментально найденные значения мол. веса 5 различных I совпадают в пределах ошибок опыта. Для актиномицинов C_2, C_3, J_1, X_1 и X_2 значения мол. веса соответственно равны 1296±35; 1307±35; 1305±35; 1320±±35 и 1307±35. Для актиномицина $X_{0\beta}$, отличающегося от других I и по хим. свойствам, найдено большее значение мол. в. 1393±35. При ОВТ дезамино-актиномицинов р-ром $(CH_3COO)_2Cr$ в CH_3OH, титруемый р-р окрашивается сначала в темно-зеленый, а затем в светло-желтый цвета. Мол. вес дезамино-актиномицина C найден равным 1308±35. Зеленый промежуточный продукт его восстановления представляет собой полухинон. Последний не образуется, если в качестве восстановителя использовать р-р $TiCl_3$ в лед. CH_3COOH. Мол. вес деспептидо-актиномицина ($TiCl_3$) 290±8, актиноцинина и актиноцил-треонин-метилового эфира ($Cr(CH_3COO)_2$) соответственно 282±7 и 475±13. При навеске 5—15 мг I мол. вес определяют с точностью ± 2,5%. Применением больших навесок точность повышают до ± 1%. Н. Полянский

1071. Новые природные аминокислоты. Муссо (Neue natürliche Aminosäuren. Musso H.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 9, 313—323 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 135 назв. В. Ш.

1072. Некоторые α-метиламинокислоты. Потс (Some α-methylamino-acids. Potts K. T.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1632—1634 (англ.)

Синтезирован ряд α-метил-α-аминокислот (I), аналогов в-в, задерживающих рост микроорганизмов. Гидролизом соответствующих 5-замещенных гидантоинов получены следующие I: α-аминоизомасляная к-та (II), α-метилфенилаланин (III), α-метилметионин (IV), α-метилтирозин (V), S-бензил-α-метилцистеин (VI), а также α-метилглютаминовая к-та (VII), которую получают по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 50926), т. пл. 175° (из воды); фталильное производное, т. пл 203°. II получают гидролизом 5,5-диметилгидантоина, т. сублимации 280°. 30 г 5-бензил-5-метилгидантоина кипятят 30 час. с 150 г $Ba(OH)_2$ и 750 мл воды, удаляют Ba^{2+}, упаривают и выделяют III, выход 53%, т. пл. 294—295° (разл.). 8 г метил-3-оксобутилсульфида в 60 мл 50%-ного спирта нагревают (3 часа, 65—70°) с 6,4 г KCN и 20 г $(NH_4)_2CO_3$, упаривают в вакууме досуха, экстрагируют горячим бензолом и из экстрактов выделяют 5-метил-5-(метилтиоэтил)-гидантоин (VIII), выход 28%, т. пл. 108° (из бзл.). 3,2 г VIII кипятят 36 час. с 20 г $Ba(OH)_2$, 100 мл воды и выделяют IV аналогично III, выход IV 32%, т. пл. 134° (из воды). 28 г п-метоксифенилацетона, 15 г KCN, 50 г $(NH_4)_2CO_3$ в 250 мл 50%-ного спирта нагревают 7 час. при 65—70° и при охлаждении выделяют 5-(4-метоксибензил)-5-метилгидантоин (IX), выход 97%, т. пл. 198° (из воды). 33,5 г IX нагревают 30 мин. со 150 мл HJ ($d = 1,7$) и выделяют 5-(4-оксибензил)-5-метилгидантоин (X), выход 94%, т. пл. 307° (из воды). X гидролизуется до V (анало-

гично получению III), выход 35%, т. пл. 330—332° (разл., из воды). К 2,0 *г* **V** в 20 *мл* воды и избытке 60% водн. этилендиамина прибавляют 10,4 *мл* йода в 4 н. KJ, через два часа нейтрализуют CH_3COOH и выделяют α-метилдийодтирозин, выход 85 %, т. пл. 215° (разл., из 50%-ной CH_3COOH). 100 *г* 1-(бензилтио)-ацетона, 48 *г* KCN, 162 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 400 *мл* 50%-ного спирта нагревают 7 час. при 65—70°, упаривают в вакууме, выливают на лед, осторожно прибавляют разб. HCl и выделяют 5-(4-метилтиобензил)-5-метилгидантион (XI), выход 92%, т. пл. 119° (из сп.). 50 *г* **XI**, 250 *г* $Ba(OH)_2$ и 1250 *мл* воды кипятят 30 час., удаляют Ba^{2+} и выделяют **VI**, выход 71%, т. пл. 234°. 10 *г* **X** за 90 мин. прибавляют при перемешивании при 25—32° к конц. HNO_3 (35 *мл*, $d = 1{,}42$); Через 30 мин. выливают на лед и выделяют 5-(4-окси-3,5-динитробензил)-5-метилгидантоин (XII), выход 75%, т. пл. 273° (разл. из воды). 5 *г* **XII**, 4,6 *г* *n*-толуолсульфохлорида и 40 *мл* абс. пиридина кипятят 30 мин., прибавляют 6,8 *г* *n*-метоксифенола, нагревают 2 часа, упаривают в вакууме, растворяют остаток в ацетоне, выливают на лед и выделяют 5-(4-*n*-метоксифенокси-3,5-динитробензил-5-метилгидантоин выход 69%, т. пл. 147° (из водн. ацетона и затем из CH_3OH). С. Аваева

1073. Исследования N-карбоксиангидридов α-аминокислот. VII. О взаимодействии с гриньяровскими соединениями. В е с с е л и, П а в л о й, Р и ц ц и (Untersuchungen über α-Amino-N-carbonsäureanhydride. VII. Über die Umsetzung mit Grignardschen Verbindungen. W e s s e l y F., P a w l o y H., R i z z i W.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 1, 75—87 (нем.)

Реакция магнийорганич. соединений с N-карбоксиангидридами α-аминокислот (I) двух различных типов $C_6H_5NCH_2COOCO$ (II) и $NHCH(CH_2C_6H_5)COOCO$ (III) протекает по-разному: **II** реагирует только по CO-группе, связанной с C, отщепляет CO_2 и дает аминокетоны $C_6H_5NHCH_2COR$ (**IV** $R = C_2H_5$, C_6H_5) и третичные аминоспирты $C_6H_5NHCH_2C(OH)R_2$ (**V** $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5), соответствующие N-фенилглицину. **III** обычно не отщепляет CO_2 и образует N-ацил-α-аминокетоны $C_6H_5CH_2CH(NHCOR)COR$ (**VI** $R = C_2H_5$, C_6H_5) и N-ацил-*трет*-α-аминоспирты $C_6H_5CH_2CH(NHCOR)C(OH)(C_6H_5)_2$ (**VII**) При действии C_6H_5MgBr **II** образует в качестве побочного продукта $(C_6H_5)_3COH$. **III** взаимодействует с C_2H_5MgJ подобно **II** с образованием $C_6H_5CH_2CH(NH_2)C(OH)(C_2H_5)_2$ (**VIII**). **II** в отличие от **III** не разлагается под действием безводн. пиридина; разложение **II** водой, спиртами и аминами приводит к мономолекулярным соединениям $C_6H_5NHCH_2COR$ (**IX** R = OH, NHAlK, NHAr, OAlK, OAr); **III** в тех же условиях образует производные пептидов $NH_2CH(CH_2C_6H_5)CO[NHCH(CH_2C_6H_5)CO]nNHCH(CH_2C_6H_5)COR$ (**X**) (R = OH, NHAlK, NHAr, OAlK, OAr). При взаимодействии магнийорганич. соединений с N-карбэтоксипроизводными сложных эфиров α-аминокислот N-карбэтоксигруппа не реагирует: $C_6H_5N(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$ (**XI**) дает $C_6H_5N(COOC_2H_5)CH_2C(OH)R_2$ (**XII** $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5); $NH(COOC_2H_5)CH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$ (**XIII**) дает $NH(COOC_2H_5)CH(CH_2C_6H_5)C(OH)(C_6H_5)_2$ (**XIV**); только в р-ции **XI** с C_2H_5MgJ с низким выходом образуется **IV** ($R = C_2H_5$). **I** получают из соответствующих аминокислот и фосгена (Fuchs F., Ber., 1922, **55**, 2943; Chem. Abstrs, 1951, **45**, № 12, 5177). Для получения **IV**, **V**, **VI**, **VII** и **VIII** помещают **I** в гильзу аппарата Сокслета и экстрагируют 6—11-кратным молярным р-ром реактива Гриньяра в абс. эфире 3 часа; через 12 час. разлагают как обычно р-ром NH_4Cl и перегоняют в вакууме при 0,05 *мм*. **V** ($R = CH_3$) получают а) из **II** и CH_3MgJ, выход 54%; б) из этилового эфира N-фенилглицина и CH_3MgJ, выход 32,6%; в) из анилиноацетона и CH_3MgJ, т. пл. 52—53,5° (из бзл. или петр. эф.) **IV** ($R = C_2H_5$) получают а) из **II** и C_2H_5MgJ, выход 30,7%; б) из этилового эфира N-фенилглицина и C_2H_5MgJ, выход 0,3%; в) из **XI** и C_2H_5Mg, выход 0,3%, т. пл. 80,5—81,5° (петр. эф.). **V** ($R = C_2H_5$) получают а) из **II** и 10-кратного молярного избытка C_2H_5MgJ, выход 52%; б) из этилового эфира N-фенилглицина и C_2H_5MgJ, выход 39%; масло, $n^{20}D$ 1,5420; 3,5-динитробензоильное производное, т. пл. 124—126° (лигр.). **V** ($R = C_6H_5$) получают а) из **II** и C_6H_5MgBr, выход 27,8%; б) из этилового эфира N-фенилглицина и C_6H_5MgBr, выход 7%, т. пл. 109—110° (сп. или лигр.). **IV** ($R = C_6H_5$) получают из **II** и небольшого избытка C_6H_5MgBr, т. пл. 94°. **VI** ($R = C_2H_5$ получают из **III** и C_2H_5MgJ, выход 28,6%, т. пл. 68—71° (перерастворение и вымораживание из эф.). **VIII** получают из **III** и C_2H_5MgJ, выход 12,1%, масло; бензоильное производное, т. пл. 135—136° (лигр.). **VII** получают из **III** и C_6H_5MgBr, выход 12,77%, т. пл. 211° (незначительная часть имеет т. пл. 219°) (из лед. CH_3COOH). **VI** (R-C_6H_5) получают из **III** и C_6H_5MgBr (выделен из маточного р-ра вышеуказанного опыта), выход 33,4%, т. пл. 146° (сп.). Получение **XII**: к охлажд. реактиву Гриньяра добавляют по каплям р-р эфиров N-карбоэтоксиаминокислот в небольшом кол-ве абс. эфира, кипятят 30 мин. и оставляют на ~12 час. **XII** (R-CH_3) получают из **XI** и CH_3MgJ, выход 80%, масло, $n^{20}D$ 1,5104. **XII** (R-C_2H_5) получают: а) из **XI** и C_2H_5MgJ, выход 81%, б) карбэтоксилированием соответствующего аминоспирта, масло, $n^{20}D$ 1,5090; идентифицирован по УФ-спектру. Определение OC_2H_5 по Цейзлю дает неверные результаты. **XII** (R-C_6H_5) получают: а) из **XI** и C_6H_5MgBr (~20°), выход 21,9%, б) карбэтоксилированием соответствующего аминоспирта, т. пл. 102—103° (из CH_3OH). **XIV** получают: а) из **XIII** и C_6H_5MgBr, выход 48,4%, б) карбэтоксилированием соответствующего аминоспирта, т. пл. 134—135° (кристаллизация из 80%-ного сп., CH_3OH). Кристаллизуется с CH_3OH. Анилиноацетон (Wolf, Liebigs Ann. Chem., 1952, **578**, 83) получают из 0,023 моля монобромацетона в 50 *мл* эфира и 0,046 моля анилина в 25 *мл* эфира, ~48 час. при 10—15°; фильтруют, промывают водой, извлекают HCl (1 :3) (2×50 *мл*), нейтрализуют HCl-слой твердым Na_2CO_3, подщелачивают 5 *мл* 50% NaOH, экстрагируют немедленно эфиром (3×40 *мл*) и перегоняют при 0,05 *мм* при 80—110° — перегоняется желтое, легко кристаллизующееся масло, выход 5,8%, т. пл. 58,5—59,5° (петр. эф.). Получают **XI**: а) нагреванием N-карбометокси-1,1,3-трифенил-2-аминопропанола (из 1, 1, 3-трифенил-2-аминопропанола, $ClCOOCH_3$ и Na_2CO_3, т. пл. 153,5—154,5°) при 0,5 *мм*. При 155° плавление с выделением газа, при 190—230° сублимация, выход 97%; б) омылением **XIV** 5%-ным KOH в CH_3OH (нагревание 3 часа, атмосфера N_2), т. пл. 228—229° (из лед. CH_3COOH или CH_3OH). Этиловый эфир (N-карбэтокси)-β-фенил-α-аланина, получен карбэтоксилированием соответствующего аминоспирта; бесцветное масло, т. кип. 130—140°/0,5 *мм*. Сообщение VI см. Wessely F. и др., Monatsh. Chem., 1950, **81**, 861. Л. Май

1074. Синтез *d,l*-серина путем избирательного восстановления N-замещенных аминомалонового и аминоцианоуксусного эфиров. Б е р л е н г е (The synthesis of *d, l*-serine by selective reduction of N-substituted aminomalonic and cyanoacetic esters. B e r l i n g u e t L o u i s), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1119—1129 (англ.)

С целью получения *d, l*-серина (I) изучалось избирательное восстановление диэтиловых эфиров ацетамидо-(II), формамидо-(III), бензамидо-(IV), фтальимидомалоновой к-ты (V) и этилового эфира ацетамидоцианоуксусной к-ты (**VI**) при действии $LiAlH_4$, $NaBH_4$, KBH_4

и $LiBH_4$ в различных р-рителях. Разработан синтез I из II, а также из VI при действии $NaBH_4$ в воде. В зависимости от условий при восстановлении II, III, IV, V образуются, в различных соотношениях, I, глицин (VII) и 2-амино-1,3-пропандиол (VIII); из VI образуются I и VII. Восстановление этилового эфира аминомалоновой к-ты (IX) не привело к I. Максим. выход I получен при действии $NaBH_4$ на II, III, IV, V в водн. и водно-спирт. р-рах, на VI — в C_2H_5OH. KBH_4 и $LiBH_4$ снижают выход, в присутствии $LiAlH_4$ I не образуется. Конц-ия гидрида, порядок добавления, pH среды, поверхность соприкосновения между гидридом и эфиром не влияют на выход I. Повышение т-ры снижает выход. Продукты восстановления анализировались хроматографией на бумаге (р-ритель пиридин-вода (80 : 20); R_f I 0,30, VII 0,19, VIII 0,75). Кол-ва I и VII в реакционной смеси определялись колориметрически, с применением р-ра нингидрина в ацетоне. В отсутствие VIII кол-во I определялось окислением иодной к-той (Rees M. W., Biochem. J., 1946, **40**, 632). Выделение полученных продуктов производилось: а) дробной кристаллизацией из водно-спирт. смеси; б) хроматографированием; в) перегонкой этилового эфира I, либо избирательным осаждением I с 5-нитронафталинсульфокислотой (Stein W. H. и др., J. Biol. Chem., 1942, **143**, 121); г) разделением на колонке с пермутитом S-1. Оставшиеся на колонке аминокислоты вымывают 0,1 н. CH_3COOH. Восстановлением этилового эфира изонитрозомалоновой к-ты, т. пл. 87°, с Al-амальгамой получен IX; хлоргидрат, выход 45%, т. пл. 162°; оксалат, выход 55%, т. пл. 138°. К р-ру 43,4 *г* II в 200 *мл* CH_3OH и воды (1 : 1) добавляют (1 час.) при охлаждении и размешивании 12,0 *г* $NaBH_4$. Смесь размешивают еще 1 час, добавляют 200 *мл* конц. HCl и кипятят 3 часа. Получен I, т. пл. 244° (разл.). Хроматография на бумаге показала отсутствие VII. При восстановлении II избытком $NaBH_4$ в водн., либо водно-спирт. р-ре (80 : 20) на холоду с последующим гидролизом 2 часа разб. HCl (к-той) получены I и VII (4 : 1). VIII не образуется. Выход I 40—60%, в зависимости от способа выделения. Выход I снижается до 30%, если у II омылить 1 эфирную группу до восстановления $NaBH_4$. Применение KBH_4 приводит к тем же выходам I и VII. При восстановлении VI $NaBH_4$ в C_2H_5OH при 20° с последующим гидролизом 6 час. конц. HCl выделен I с выходом 70%; VIII не образуется. К р-ру 10,0 *г* VI в 25 *мл* C_2H_5OH постепенно добавляют при размешивании 6 *г* $NaBH_4$. Затем размешивают еще 1 час, добавляют 200 *мл* конц. HCl (к-ты) и кипятят 8 час. Получен I, выход 58%; VII отсутствует. С KBH_4 выход I менее 35%. Р. Соколик

1075. N-тиокарбамоилглицин и его этиловый эфир. Элмор, Тосленд, Террелл (N-thiocarbamoylglycine and its ethyl ester. Elmore D. T., Toseland P. A., Tyrrell H. J. V.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4388—4391 (англ.)

Путем изучения ИК-спектров показано, что соединение с т. пл. 65°, принятое за $NH_2CSNHCOOC_2H_5$ (I) (Harries, Weiss, Ber., 1900, **33**, 3418), представляет тиоцианат этилового эфира глицина. (II—глицин). Он получается при нагревании эквивалентных кол-в KCNS и хлоргидрата II в кипящем спирте, выход 52%. Также получают тиоцианат этилового эфира глицилглицина (III), т. пл. 105°. При встряхивании 1,6 *г* III в 40 *мл* диоксана с 1,06 *г* BrCN и 1,5 *г* $NaHCO_3$ 12 час. образуются 0,76 *г* этилового эфира N-цианглицилглицина (IV), т. пл. 82° (из смеси сп.-эф.); IV не реагирует с C_2H_5SH; в диоксане насыщ. HCl IV превращается в хлоргидрат III; N-тиокарбамоилглицин (V) получен кипячением р-ра 5,8 *г* 2-тиогидантоина (VI) в 200 *мл* воды с 15 *г* гидрата $Ba(OH)_2$ 1 час и экстракцией эфиром из сернокислого р-ра, выход 2,7 *г*, т. пл. 179° (из сп.); с HCl количественно образуется VI. При кипячении 1 *г* V в 25 *мл* спирта и 25 *мл* C_6H_6 с 0,1 *г* *n*-толуолсульфокислоты 2 часа с отгонкой р-рителей. Получают 0,84 *г* I. Последний получен также встряхиванием 1 *г* V с 75 *мл* спирта, насыщ. HCl (12 час., 0°), выход 0,97 *г*, т. пл. 79° (из воды). С 2 н. HCl или с р-ром NH_3 в спирте из I получают V, т. пл. 228—229° (разл.). Приведены ИК-спектры описанных соединений. Б. Токарев

1076. Метильные производные таурина и холинсульфат в красных водорослях. Линдберг (Methylated taurines and choline sulphate in red algae. Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1323—1326 (англ.)

Из красных водорослей выделены таурин (I), N-метилтаурин (II), N, N-диметилтаурин (III) и холинсульфат (IV). Самым высоким содержанием I и его производных в форме их солей (~ 1,5%) отличаются водоросли *Gelidium cartilagineum*. II и III найдены в природном материале впервые. Предложена гипотеза, согласно которой в процессе биосинтеза I постепенно метилируется до образования N, N, N-триметилтаурина (V) (в экстракте водорослей обнаружить V не удалось); окисление V приводит к IV; IV в результате переэтерификации передает сульфатные эфирные группы полисахариду, что приводит к образованию галактозансульфата (агара), которым особенно богаты красные водоросли. После обработки эфиром (2 дня) водоросли (370 *г*) экстрагируют CH_3OH (14 дней). Экстракт выпаривают досуха, остаток растворяют в воде; фильтрат освобождают от солей пропусканием через ионообменную смолу IR 120 или IR 4B и сгущают. Очистка кристаллов, полученных после 4-кратной перекристаллизации сиропа из спирта, фильтрованием их водн. р-ра через колонку, наполненную смолой дауэкс 2, приводит к продукту, т. разл. ~ 315° идентифицированному спектроскопически как IV. Сгущением маточных р-ров получены фракции, при дальнейшем фракционировании которых (РЖХим, 1956, 75026) выделен митилит (С-метилинозит), выход 0,002%, т. пл. 258—262°, и получена кристаллич. смесь (1,35 *г*), разделенная хроматографически на I, II и III. Синтезированы II (выход 76%, т. пл. 244—245° (из разб. сп.), III (выход 68%, т. разл. 299—304°) и V (выход 75%, т. разл. 335—340°) описанным ранее методом с тем усовершенствованием, что водн. р-ры продуктов р-ции освобождают от солей фильтрованием через ионообменную смолу. Р. Топштейн

1077. 2-меркаптоглиоксалины. Часть IX. Получение 1,5-двузамещенных 2-меркаптоглиоксалинов из α-аминокислот. Лосон, Морли (2-mercaptoglyoxalines. Part. IX. The preparation of 1 : 5-disubstituted 2-mercaptoglyoxalines from α-amino-acids. Lawson Alexander, Morley H. V.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1695—1698 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. часть VIII, РЖХим, 1955, 40162) изучалась р-ция образования 1,5-двузамещ. 2-меркаптоглиоксалинов из эфиров α-аминокислот. Получены: 1-ацетонил-2-меркапто-5-метилглиоксалин (I), 1-(2-кетобутил)-2-меркапто-5-этилглиоксалин (II), 1-(2-кетогексил)-2-меркапто-5-*н*-бутилглиоксалин (III), 1-(4-метил-2-кетопентил)-2-меркапто-5-изобутилглиоксалин (IV), 1-(2-кето-3-фенилпропил)-2-меркапто-5-бензилглиоксалин (V) из эфиров DL-α-аланина, DL-α-аминомасляной к-ты, DL-норлейцина, L-лейцина и DL-β-фенилаланина соответственно восстановлением Na-амальгамой и последующей конденсацией полученных аминоальдегидов с KCNS или NH_4CNS. Из эфира глицина не удалось получить соответствующего производного. Образование двузамещ. глиоксалинов протекает наиболее полно при pH 4; при более высоком значении pH происходит разложение этих соединений, а при pH 2, образуются исключительно меркаптоглиоксалины.

При восстановлении **I** по Кижнеру — Хуан-Минлону получен 2-меркапто-5-метил-1-*н*-пропилглиоксалин (**VI**), который синтезирован также из диэтилацеталя α-*н*-пропиламинопропионового альдегида (**VII**) и NH_4CNS. Предполагается, что образование **I** происходит согласно схеме: OHCCH (CH_3) N=CHCH (CH_3) NH_2 → OHCCH (CH_3)-NHCH=C(CH_3) NH_2 → OHCCH(CH_3)N[C(SH)=NH] CH=C-(CH_3) NH_2 → OHCCH (CH_3) N[C(SH)C=NH] CH_2COCH_3 → **I**.

VIII R=CH_3
IX R=C_2H_5
X R=*н*-C_4H_9
XI R=*изо*-C_4H_9

При кипячении **I** с конц. HCl, происходит замыкание кольца с образованием 5,5′-диметилтиазоло-(3′,2′ — 1,2) глиоксалина (**VIII**). Аналогично из **II** получен 5,5′-диэтилтиазоло-(3′,2′—1,2)-глиоксалин (**IX**), из **III** — 5,5′-ди-*н*-бутилтиазоло (3′,2′—1,2)-глиоксалин (**X**), из **IV** —5,5′-ди-изобутилтиазоло-(3′,2′—1,2)-глиоксалин (**XI**). Хлоргидрат этилового эфира DL-α-аланина (из 50 *г* аланина) восстанавливают при pH 2,0—4,5 Na-амальгамой (2,5%; 2 *кг*, J. Chem. Soc., 1922, 1350), размешивают 30 мин., фильтруют, фильтрат (pH 4) кипятят с 70 *г* KCNS. Через 45 мин. р-р концентрируют. Получен **I**, выход 16,5 *г*, т. пл. 182—183° (из воды). $\lambda_{макс}$ (в воде) 2580A (ε 16600); (в $CHCl_3$) 2740A (ε 15900), семикарбазон, т. пл. 250—251° (разл.). оксим, т. пл. 210—211° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в C_2H_5OH) 2660 A (ε 15500). Добавление KCNS к аминоальдегидному р-ру при pH ~3,0 привело к смеси 2-меркапто-4(5)-метилглиоксалина, выход 44,5%, т. пл. 246° (разл.), и **I**, выход 15%. Аналогично, из 10 *г* DL-α-аминомасляной к-ты получают **II**, выход 1,4 *г*, т. пл. 118—120° (из бзл.-петр. эф.); из 10 *г* DL-норлейцина получен **III**, выход 1,8 *г*, т. пл. 98—100°, а также 4,2 *г* 4 (5)-бутил-2-меркаптоглиоксалина, т. пл. 125—127° (из воды); из 10 *г* L-лейцина получен **IV**, выход 1,1 *г*, т. пл. 153—154° (из сп.); из 10 *г* DL-β-фенилаланина получено 0,8 *г* **V** с т. пл. 162—163° (из этилацетата), а также 3,6 *г* 4(5)-бензил-2-меркаптоглиоксалина, т. пл. 220—223° (разл., из воды). К 35,4 *г* изопропиламина в 20 *мл* воды постепенно добавляют 30,6 *г* α-бромпропионовой к-ты, оставляют на 68 час. при 20°, получена α-изопропиламинопропионовая к-та (**XII**); выход 13,6 *г*, т. возг. 295—300°. Восстановление хлоргидрата эфира **XII** Na-амальгамой в аминоальдегид не удалось. Смесь 31,8 *г* диэтилацеталя α-бромпропионового альдегида (**XIII**), 63 *г* изопропиламина и 20 *мл* C_2H_5OH нагревают 10 час. при 100°, получен диэтилацеталь α-изопропиламинопропионового альдегида (**XIV**), выход 14,2 *г*, т. кип. 86—88°/26 *мм*. Кипятят 10 час. 2,4 *г* **XIV**, 2,4 *г* KCNS, 10 *мл* 2н. HCl и 10 *мл* C_2H_5OH, получают 2-меркапто-5-метил-1-изопропилглиоксалин, выход 0,25 *г*, т. пл. 198—199° (из эф.). Нагревают смесь 10 *г* диэтилацеталя α-аминопропионового альдегида, 6,7 *г* CS_2, 15 *мл* 5 н. NaOH и 34 *мл* воды, получают диэтилацеталь α-изотиоцианатопропионового альдегида (**XV**), выход 9,4 *г*, т. кип. 125/27 *мм* 3,8 *г* **XV**, 2 *г* изопропиламина и 5 *мл* C_2H_5OH нагревают 30 мин., р-ритель удаляют и остаток кипятят (10 час) с 10 *мл* 30%-ной H_2SO_4; получен 2-меркапто-4-метил-1-изопропилглиоксалин, выход 0,3 *г*, т. пл. 156—158° (из петр. эф.). Смесь 31,8 *г* **XII**, 63 *г* *н*-пропиламина и 20 *мл* C_2H_5OH нагревают 12 час. при 100°, получают диэтилацеталь α-*н*-пропиламинопропионового альдегида (**XVI**), выход 12,9 *г*, т. кип. 98°/30 *мм*. Кипячением смеси (3 часа) 3,8 *г* **XVI**, 2,4 *г* NH_4CNS, 20 *мл* 2 н. HCl и 5 *мл* C_2H_5OH получен **VI**, выход 2,6 *г*, т. пл. 166—167° (из бзл.-петр. эф.). Кипятят 1,5 часа 0,75 *г* **I**, 1 *мл* гидразингидрата, 1,4 *г* KOH, 50 *мл* этиленгликоля, отгоняют воду до т-ры 190° и р-р кипятят еще 5 час. Получено 0,23 *г* **VI**. Кипятят 0,5 *г* **I** с 5 *мл* конц. HCl 30 мин., охлаждают и подщелачивают (pH 10), получают **VIII**, выход колич., т. пл. 88—89° (из петр. эф.). $\lambda_{макс}$ (в C_2H_5OH) 2480 A (ε 5400). Из 0,6 *г* **II** аналогично получен **IX** в виде пикрата, т. пл. 238—240° (разл., из сп.); из 0,15 *г* **III**, получен **X** в виде пикрата, выход 0,23 *г*, т. пл. 185—186° (из сп.); из 0,35 *г* **IV** получен **XI**, выход колич., т. пл. 96—98° (из петр. эф.).

Р. Соколик

1078. Строение макроциклических пептидов глицина. Бамфорд, Уэймут (The structure of macrocyclic glycine peptides. Bamford C. H., Weymouth F. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6368—6369 (англ.)

Обработкой метилового эфира пентаглицилглицина гидразином в 30%-ном р-ре LiCl в CH_3OH получен гидразид пентаглицилглицина, который действием HNO_2 превращен в азид. Циклизацией азида получен *цикло*-(гексаглицил) (I), выход 23% (считая на гидразид). Получены полугидрат и моногидрат **I**, а также метастабильная модификация. **I** идентичен с продуктом циклизации диглицилглициназида, которому ранее ошибочно приписывали структуру *цикло*-(триглицила) (ср. РЖХим, 1956, 19388; 1957, 1079). **I** является также главным продуктом циклизации N-карбоксиглицинангидрида. Все это указывает на большую легкость замыкания 18-членного (гексапептидного) цикла из аминокислотных остатков. **I** значительно более устойчив к гидролизу щелочами и к-тами, чем 2,5-дикетопиперазин или линейные продукты гидролиза **I**; в гидролизате **I** найдены лишь глицин и глицилглицин.

С. Аваева

1079. Продукт циклизации триглициназида. Шихан, Гудман, Ричардсон (The product derived from the cyclization of triglycine azide. Sheehan John C., Goodman Murray, Richardson Wallace L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6391 (англ.)

Полученное из триглициназида соединение (РЖХим, 1956, 19388) является не *цикло*-(триглицилом), а, по всей вероятности, *цикло*-(гексаглицилом) (I), что подтверждено определением мол. веса методом изотермич. перегонки (найден мол. в. 344), а также сходством ИК-спектра со спектром **I**, полученного другим путем. См. пред. реф.

С. Аваева

1080. О высокомолекулярных циклических дисульфидах пептидов. Сообщение I. Синтез дисульфида цистеинилтетраглицилцистеина и первая ступень синтеза дисульфида цистеинилпентаглицилцистеина. Лауч, Креге (Über hochgliedrige, cyclische Peptid-Disulfide, I. Mitteil.: Synthese des Cysteinyl-tetraglycylcystein-disulfids und der Vorstufe zur Synthese des Cysteinyl-pentaglycylcystein-disulfids. Lautsch Willy, Kraege Hans-Jurgen), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 737—742 (нем.)

Описан азидный метод синтеза дисульфида цистеинилтетраглицила L-цистеина и N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинилпентаглицил-S-бензил-L-цистеина. К охлажд. р-ру 10 *г* гидразида N-карбобензоксиглицилглицина (**I**) в 75 *мл* лед. CH_3COOH, 38 *мл* 5 н. HCl и 300 *мл* H_2O (—5°) приливают конц. р-р 3 *г* $NaNO_2$ и экстрагируют 750 *мл* этилацетата. Этилацетатный р-р вливают в р-р 6 *г* этилового эфира глицина в 15 *мл* абс. эфира. Выход этилового эфира N-карбобензоксидиглицилглицина (**II**) 70%. Р-р 3,5 *г* **II** в 50 *мл* абс. этанола нагревают 1 час с 1 *мл* гидразингидрата. Выход гидразида N-карбобензоксидиглицилглицина (**III**) (через 20 час.) 78%, т. пл. 216—217° (из водн. сп.). К р-ру 3,3 *г* **III** в 500 *мл* H_2O, 130 *мл* лед. CH_3COOH и 80 *мл* 5 н. HCl при —5° добавляют р-р 1,05 *г* $NaNO_2$, извлекают 1000 *мл* этилацетата и вносят в конц. эфир. р-р бензилового эфира S-бензил-L-цистеина (из 5,4 *г* хлоргидрата). Через 20 час. высаживают петр. эфиром бензиловый эфир N-карбобензокситриглицил-S-бензил-L-цистеина (**IV**); выход 60%, т. пл. 150—151° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —18°±2° (*c* 1; в диоксане). 3 *г* **IV** растворяют

в 50 *мл* лед. CH_3COOH и под током H_2 нагревают 2,5 часа с 2 *г* PH_4J до 45—50°, декантируют, упаривают в вакууме и добавляют 60 *мл* абс. эфира. Выход йодгидрата бензилового эфира триглицил-S-бензил-L-цистеина (**V**) 70%, т. пл. 164—167° (из смеси сп. эф.), $[\alpha]^{22} D$ — 14,7° ± 2° (*c* 1, в абс. сп.). Этилацетатный р-р азида N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинилглицина (**IV**) (Helv. chim. acta, 1948, **31,** 737) (из 1,25 *г* гидразида) приливают к спирт. р-ру 1,8 *г* **V** и триэтиламина. Через 48 час. (0°) к фильтрату добавляют двойной объем петрол. эфира. Выход бензилового эфира N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинилтетраглицил-S-бензил-L-цистеина (**VII**) 75%, т. пл. 204—206° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ — — 30,5° ± 2° (*c* 1; в лед. CH_3COOH). Р-р 1 *г* **VII** в 100 *мл* жидкого NH_3 размешивают с Na до неисчезающего синего окрашивания, добавляют NH_4Cl и оставляют в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4. Остаток растворяют в 100 *мл* H_2O (без O_2), подкисляют 0,1 н. H_2SO_4 до pH 5, гексапептид осаждают в виде меркаптида добавлением реактива Гопкинса, фильтруют и промывают H_2O. Меркаптид суспендируют в бидистиллате, пропускают H_2S, фильтрат разбавляют до 5 *л* и H_2S удаляют током N_2. Через р-р пропускают воздух или O_2 до исчезновения нитропруссидной р-ции. Упаривают в вакууме до 10 *мл*, нейтрализуют р-ром $Ba(OH)_2$, фильтруют и циклич. пептид высаживают спиртом в виде масла, которое превращается в белый порошок при стоянии в эксикаторе. Циклич. дисульфид (или тетрасульфид) L-цистеинилтетраглицил-L-цистеина разлагается при 130° $[\alpha]^{22} D$ —67° ± 2° (*c* 0,5; в 1 н. H_2SO_4). Бензиловый эфир N-карбобензоксидиглицил-S-бензил-L-цистеина (**VIII**) получают с выходом 77% (аналогично **II**) из **I** и бензилового эфира S-бензил-L-цистеина, т. пл. **VIII** 115,5—116,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D$ —32,3° ± ± 2° (*c* 1,07; в абс. сп.). Обработкой **VIII** PH_4J получают йодгидрат бензилового эфира диглицил-S-бензил-L-цистеина (**IX**), выход 68%, т. пл. 139—140° (абс. сп. + эф., $[\alpha]^{23} D$ —40,3° ± 2° (*c* 0,78; в абс. сп.). Из 1 *г* **I** получают азид и приливают к основанию **IX** (из 1,8 *г* **IX**) в диоксане. Через 40 час. (0°) выделяют бензиловый эфир N-карбобензокситетраглицил-S-бензил-L-цистеина (**X**), выход 67%, т. пл. 217—218,5° (из водн. сп. или ацетона), $[\alpha]^{23} D$ —24,5° ± 2° (*c* 1,03; в лед. CH_3COOH). Йодгидрат бензилового эфира тетраглицил-S-бензил-L-цистеина (**XI**) получают из **X** с PH_4J; т. пл. **X** 166—168° (из абс. сп.). $[\alpha]^{20} D$ ~ —24,2° ± 2° (*c* 0,82; в лед. CH_3COOH). В условиях, описанных для **VII**, из **VI** и **XI** получают бензиловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинилпентаглицил-S-бензил-L-цистеина, выход 70%, т. пл. 224—226° (из лед. CH_3COOH) $[\alpha]^{22} D$ —272° ± 2° (*c* 1,14; в лед. CH_3COOH). 8,6 *г* этилового эфира N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинилглицина (**XII**, пептид) растворяют в 150 *мл* абс. спирта и добавляют 2,5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$. Выход гидразида **XII** 58%, т. пл. 142° (из абс. сп.), $[\alpha]^{23}D$ —38,4° ± ± 2° (*c* 0,94; в абс. сп.). Е. Чаман

1081. Строение и синтез природных пептидов. Робинсон (Structure and synthesis of naturally-occurring peptides. Robinson F. A.), J. Pharmacy and Pharmacology, 1956, **8,** № 5, 297—308 (англ.)

Обзор. 89 назв. В. Ш.

1082. О строении лактобацилловой кислоты. Гофман, Юккер, Миллер, Янг, Тосиг (On the sturcture of lactobacillic acid. Hofmann, Klaus, Jucker Otto, Miller William R., Young Alfred C. Jr, Tausig Fred), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76,** № 7, 1799—1804 (англ.)

Описано получение дигидростеркуловой к-ты (**I**), гидрированием косточкового масла плодов *Sterculia foltida* без предварительного выделения стеркуловой к-ты, и синтез *транс*-метиленоктадекановых к-т (производных циклопропана), исходя из *транс*-циклопропан-1,2-дикарбоновой к-ты (ЦПК) либо конденсацией олефинов общей ф-лы $CH_2=CH-(CH_2)_n-CH_3$ с $N_2CHCOOC_2H_5$ и омылением полученных эфиров. Сравнение ИК-спектров выделенной ранее лактобацилловой к-ты (ЛБК) (см. РЖХим, 1954, 48295), и **I** со спектрами синтетич. *транс*-9,10- и *транс*-11,12-метиленоктадекановых к-т (соответственно **II** и **III**) подтверждает циклопропановую структуру природных к-т. Длина элементарной ячейки ЛБК, **II** и **III** одинакова (41,0 А), их амидов — соответственно 36,3, 39,6 и 39,7 А. Гидрирование 10,35 *г* масла в 100 *мл* этилацетата (Pd/C 28°), омыление остатка после отгонки р-рителя (KOH в водн. CH_3OH, кипячение 5 час.) и этерификация выделенных к-т (8,98 *г*) CH_2N_2 приводит к метиловым эфирам C_{16} (12%), C_{18} (15%) и C_{19} (52%); вышекипящие фракции 20%. Омыление эфиров C_{19}, т. кип. 187—189°/3 *мм*, дает **I**(вероятно *цис*-форма), т. пл. 39,7—40,5°, (из ацетона или петр. эф., —20°). Смесь 13 *г* ЦПК и 9,2 *г* ее метилового эфира (**IV**) с 3 *г* конц. HCl нагревают (140—145°) до гомогенности и затем кипятят (100°, 4 часа), добавляя CH_3OH (всего 5,5 *мл*); разгонкой выделяют избыток **IV** и монометиловый эфир ЦПК (**V**), выход 9,5 *г*, т. кип. 145—148°/ /10 *мм*, т. пл. 40,5—43° (из петр. эф.). 10 *г* **V** переводят в хлорангидрид действием $(COCl)_2$ в C_6H_6 и конденсируют его с суспензией Na-ацетоуксусного эфира (из 1,8 *г* Na и 11 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$) в C_6H_6 (0°), смесь кипятят 10 мин., выливают в ледяную воду, подкисляют 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром дикетоэфир, который расщепляют р-ром 1,9 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH (~20°, 4 часа), получают метиловый эфир *транс*-γ-кето-α,β-метиленадипиновой к-ты (**VI**), выход 57%, т. кип. 163—168°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680. Смесь 3,55 *г* **VI**, 3,60 *г* *н*-C_4H_9J, 12 *г* K_2CO_3 и 40 *мл* $CH_3COC_3H_7$ кипятят (16 час., т-ра бани 120°), продукт р-ции омыляют и декарбоксилируют в р-ре 13 *г* KOH + 13 *мл* воды + 200 *мл* CH_3OH (24 часа, 45°), выделяют *транс*-4-кето-2,3-метиленнонановую к-ту (**VII**), выход 17%, т. пл. 48—49° (из петр. эф.). Аналогично из **VI** и *н*-$C_6H_{13}J$ получена *транс*-4-кето-2,3-метиленундекановая к-та (**VIII**), выход 31%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.). Восстановление 0,56 *г* **VII** (0,58 *г* KOH, 0,78 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 3 *мл* $(CH_2OH)_2$) приводит к *транс*-2,3-метиленнонановой к-те (**IX**), выход 33%, т. кип. 114—118°/0,01 *мм*. 45,0 *г* октена-1, 30 *г* (*н*-$C_4H_9)_2O$ и 1 *г* порошкообразной Cu обрабатывают $N_2CHCOOC_2H_5$ (110°, 3 часа, затем 120—130°, 1 час), получают этиловый эфир **IX**, выход 57%, т. кип. 75—80°/0,05 *мм*, $n^{26}D$ 1,4342; его омыляют (KOH в водн. CH_3OH, кипячение 6 час., атмосфера N_2) и очищают **IX** через S-бензилтиурониевую смесь (БТС), выход 60 *г*, т. пл. 143—144° (из сп.), и метиловый эфир **IX** (с CH_2N_2), выход 23 *г*, т. кип. 78—79°/3 *мм*, $n^{22}D$ 1,4382. Омылением получают **IX**, выход 20 *г*, т. кип. 115—117°/0,05 *мм*, $n^{22} D$ 1,4512; амид, т. пл. 107—107,5° (из водн. CH_3OH); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 90,5—91°, *п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 104,5—105,5°. Восстановление **VIII** (как **VII**) приводит к *транс*-2,3-метиленундекановой к-те (**X**), выход 89%, т. кип. 120—122°/0,03 *мм*; БТС, т. пл. 139—140° (из сп.) амид, т. пл. 108—104° (из CH_3OH); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 94—95° (из петр. эф.); *п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 106—107° (из петр. эф.). Из 59 *г* децена-1 и $N_2CHCOOC_2H_5$ получено 51,6 *г* этилового эфира **X**, т. кип. 88—91°/0,04 *мм*, $n^{20}D$ 1,4418; омыление приводит к **X**, выход 19 *г*, т. пл. 33,8—34° (из петр. эф.); БТС, т. пл. 152—153°. Из 71 *г* додецена-1 (96 *г* $N_2CHCOOC_2H_5$, аналогично получено 67 *г* этилового эфира *транс*-2,3-метилентридекановой к-ты, т. кип. 114—142°/0,05 *мм*, омыление которого приводит к свободной к-те (**XI**), выход 55,6 *г*, т. пл. 49,5—50,5° (из

петр. эф.). Из 23,5 *г* хлорангидрида **IX** (получен с $SOCl_2$, т. кип. 75—78°/0,1 *мм*), аналогично **VI**, изготовлен метиловый эфир *транс*-3-кето-4,5-метиленундекановой к-ты (**XII**), выход 19,2 *г*, т. кип. 110—114°/0,03 *мм*, $n^{22}D$ 1,4539. Из 22,3 *г* хлорангидрида **X**, т. кип. 103—107°/0,03 *мм*, также получено 19 *г* метилового эфира *транс*-3-кето-4,5-метилентридекановой к-ты (**XIII**), т. кип. 129—132°/0,06 *мм*, $n^{22}D$ 1,4550. Конденсацией 16,8 *г* **XIII** и 16,9 *г* $J(CH_2)_5COOCH_3$ + 30 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* $CH_3COC_3H_7$ (кипячение 16 час., т-ра бани 115°) с последующим омылением продукта (52 *г* KOH, 52 *мл* воды, 780 *мл* CH_3OH, 24 часа, 45°) получают 67% *транс*-8-кето-9,10-метиленоктадекановой к-ты (**XIV**), т. пл. 60,4—61,4° (из ацетона). Омыление продукта, полученного аналогично из 17,3 *г* **XII** и 21,7 *г* $J(CH_2)_7COOCH_3$, приводит к *транс*-10-кето-11,12-метиленоктадекановой к-те (**XV**), выход 56, т. пл. 61—62° (из ацетона). Из **XIV** (как **IX** из **VII**) получена **II**, т. пл. 33,6—35° (из петр. эф.); БТС, т. пл. 137—138° (из сп.); амид, т. пл. 86,2—87,2° (из водн. CH_3OH); **II** очищена через метиловый эфир, т. кип. 185,8—186,1°/3 *мм*. Аналогично из **XV** с очисткой через метиловый эфир **III**, т. кип. 190,4—190,6°/3 *мм*, получена **III**, т. пл. 36,5—37,2° (из петр. эф.); БТС, т. пл. 137—138° (из сп.); амид, т. пл. 84—85° (из водн. CH_3OH). При гидрировании 1 *г* **III** в CH_3COOH с PtO_2 (12 час.) получено 42 *мг* нонадекановой к-ты. Приведены кривые ИК-спектров ЛБК. **I**, **II** и **III**. Р. Топштейн

1083. Пространственное строение флойоновой кислоты. Дюпон, Дюлу, Коэн (Structure stérique de l'acide phloïonique. Dupont Georges, Dulou Raymond, Cohen Joseph), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 819—824 (франц.)

Строение α-и β-флойоновых к-т [**I**—**VI** R = $(CH_2)_7$-COOH] показано путем следующих превращений: **I**→**II**→**III**→**IV**→**V**→**VI**→**I**; **II** → **IV**; **III** → **I**; **VI** → **IV**; **V**→**I**. Структура **III** и **VI** доказана их т-рами плавления и ИК-спектрами. Строение **I** и **IV** показано тем, что они получаются соответственно из **VI** и **III** при гидроксилировании перекисями, происходящем с инвер-

```
   OH              H            Br
   |               |            |
RCHCHR (α)    RC = CR   III  RCHCHR   V
   |          |               |
   OH         H               Br

RCH — CHR       OH    OH            H    H
 |     |    II  |     |    (β) IV   |    |    VI
 Br    Br       RCH — CHR           RC = CR
```

сией, и из **III** и **VI** при гидроксилировании $KMnO_4$, происходящем без инверсии структуры, а также рентгеновскими спектрами **I** и **IV**. Строение **II** и **V** показано получением их соответственно из **I** и **IV**, происходящем с инверсией и образованием **I** и **IV** (через ацетаты) соответственно из **V** и **II** при действии CH_3-COOAg, протекающим без обращения конфигурации. Р-р 10 *г* **I** в 150 *мл* ацетона кипятят 1,5 часа с 10 *г* $KMnO_4$, ацетон отгоняют, р-р остатка в 150 *мл* воды обесцвечивают SO_2, подкисляют, в-во экстрагируют эфиром и в щел. среде окисляют H_2O_2, получают азелаиновую к-ту, выход 70%, т. пл. 104° (из бзл.) Смесь 80 *г* **I** и 800 *мл* р-ра HBr в CH_3COOH (*d* 1,25) перемешивают 4 часа с 80 *мл* конц. H_2SO_4, через 12 час. нагревают (8 час., 85—96°), добавляя после 4 час. нагревания 80 *мл* р-ра HBr в CH_3COOH, при стоянии выпадает **II**, выход 78%, т. пл. 85—87° (из бзл.-гептана). Этерификация **II** CH_3OH с HBr приводит к диметиловому эфиру **II**, выход ~ 100%, т. пл. 44° (из бзл.-гептана), который (50 *г*) при кипячении 3 часа с 117 *г* Zn, 500 *мл* спирта и 7 *мл* 60%-ной водн. HBr дает диметиловый эфир **III** (**VII**), т. пл. 30° (из эф.). При омылении **VII** 1 н. спирт. KOH получают **III**, выход 70%, т. пл. 98,5—99° (из бзл.-гептана, 1 : 3). Смесь 0,05 моля **III**, 60 *мл* HCOOH и 100 *мл* р-ра 6,9 *г* H_2O_2 выдерживают 3 часа при 40°, нейтрализуют при 100° 3 н. NaOH, подкисляют 3 н. HCl и получают **IV**, выход 100%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). В р-р 200 *мг* **III** и 600 *мг* NaOH в 200 *мл* воды добавляют при 5° 18 *мл* 1%-ного $KMnO_4$, пропускают через р-р SO_2 и получают **I**, выход 81%, т. пл. 122°. Аналогично синтезу **II** из **IV** получают **V**, выход 73%, т. пл. 74—75° (из бзл.-гептана). Диметиловый эфир **V** (**VIII** — вязкая жидкость) получают с выходом ~ 100% при этерификации CH_3OH в присутствии H_2SO_4 и р-ра HBr в CH_3COOH; выход **VI** из **VIII** 70%, т. пл. 70° (из бзл.-гексана). **I** получен из **VI** (как **IV** из **III**) с выходом 95%, а **IV** из **VI** с выходом 90% (как **I** из **III**). Смесь 5 *г* диметилового эфира **II**, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 4,22 *г* CH_3COOAg кипятят 8—10 час, эфиром извлекают диацетат **IV**, который после омыления спирт. KOH дает **IV** с выходом 55%. Так же из **VIII** получают **I** с выходом 72%. И. Котляревский

1084. Строение стеркуловой кислоты. Верма, Натх, Аггарвал (Structure of sterculic acid. Verma J. P., Nath Bhola, Aggarwal J. S.), Nature, 1955, **176**, № 4492, 1082 (англ.)

На основании обсуждения литературных данных указывается, что ни ИК-спектры, ни ряд примененных ранее хим. р-ций, не решают вопроса о строении стеркуловой к-ты. Приводятся аргументы в пользу ф-лы, предложенной авторами ранее (РЖХим, 1955, 49070). Б. Токарев

1085. Выделение и изучение строения мускарина. Кюл, Лебел, Рихтер (Isolation and characterisation studies on muscarine. Kuehl Frederick A., Jr, Lebel Norman, Richter Jon W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6663—6665 (англ.)

Новые исследования мускарина (**I**) подтверждают выводы Эйгстера и Вазера (РЖХим, 1955, 40240). Из рейнеката не удалось выделить чистый **I**. Получены очень гигроскопичные кристаллы хлорида **I** (**II**), $[\alpha]^{25}D$+ + 8,1° (*c* 3,5; сп.). Данные анализа **II** и хлораурата **I** удовлетворяют ф-ле $C_9H_{20}NO_2$. В молекуле **I** доказано наличие одной OH-группы. **II** не окисляется периодатом, что указывает на отсутствие вицинальных OH-групп или смежных OH- и CO-групп. Ацетилированием **II** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получено лишь моноацетильное производное, превращенное затем в хлорплатинат, т. пл. 185—192°. В ИК-спектре последнего подтверждено наличие поглощения в области 5,75 μ, соответствующего сложному эфиру. Природа второго атома O в **I** не установлена. Наличие CO-группы в **I** не подтверждено. CH_3O-группа (по Цейзелю) не обнаружена. По Гофману **I** и **II** не расщепляются. Наличие алкокситриметиламмониевой группы не доказано. Определение токсичности приготовленных препаратов проводилось на мышах. Из *Amanita muscaria* (красная разновидность) **I** извлечен в виде густого сиропа, показывающего токсичность 3,0 *мг/мышь*. После очистки амберлитом IRC-50 в водородной форме выделены фракции с токсичностью 20—40 *μг/мышь*. Наивысшая активность достигает 70%. Хроматографией на бумаге при различных смесях р-рителей определены R_f для **II** и хлорида холина. После хроматографич. разделения, получаемого при ионном обмене неочищ. **I**, и последующей обработки остатка 0,02 н. HCl получен **II**, превращенный затем в хлораурат, т. пл. 116—119°. Рейнекат **I**, приготовленный обычным способом, не был очищен при фракционной кристаллизации из водн. ацетона. Ацетил-**II** получен перемешиванием (18 час.) суспензии 8,2 *мг* **II**, 0,8 *мл* пиридина и 0,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при ~ 20° и последующей кристаллизацией из этилацетата. Он растворим в спирте, ацетоне, $CHCl_3$ и имеет R_f 0,35. Н. Соломоник

1086. Строение лупулонов из немецкого и американского хмеля. О горьких веществах хмеля. Сообщение VIII. Ридль, Никль (Konstitution der Lupulone aus deutschem und amerikanischem Hopfen. Über Hopfenbitterstoffe. VIII. Mittailung. Riedl W., Nickl J.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 22, 704 (нем.)

Исследование гидрированных производных лупулона **(I)** показало, что гидрирование (PtO_2) боковых цепей природного **I** приводит к гексагидропроизводному, т. пл. 110° (но не 141°, как указывалось ранее (Carson J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1850)), строение которого подтверждается полным синтезом его, основанным на изоамилировании флоризовалерофенона в ядре. Гидрирование бутирильного аналога **I**, «колупулона» **(II)**, синтезированного авторами ранее, приводит к соединению, описанному Карсоном. Сделан вывод, что в американском хмеле содержится не **I**, а **II**, являющийся также главной составной частью английского хмеля и лишь в незначительном кол-ве сопровождающий **I** в немецком хмеле. Сообщение VII. См. РЖХим, 1956, 75074.

I $R = COCH_2CH(CH_3)_2$
II $R = COCH(CH_3)_2$
I, II $R' = CH_2CH{=}C(CH_3)_2$

Р. Топштейн

1087. Второй пигмент из цветов *Trollius europaeus*: троллифлор. Липперт, Каррер (Ein zweites Pigment aus den Bl : ten von *Trollius europaeus*: Trolliflor. Lippert M., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 698—701 (нем.)

В цветах *Trollius europaeus*, кроме выделенного ранее (РЖХим, 1956, 68483) каротиноида тролликсантина **(I)**, найден второй пигмент, названный троллифлором **(II)**. Показано, что **II** сильнее абсорбируется на Al_2O_3, чем **I**. Подобно тому, как **I** под влиянием HCl (газ) в $CHCl_3$ перегруппировывается в троллихром **(III)**, содержащий фураноидную группировку, **II** перегруппировывается в троллифлавин **(IV)**. Следовательно, **II** аналогично **I** является каротиноидной окисью. Бруттоформула **II** и **IV** $C_{40}H_{56}O_5$, т. е. в них содержится на один O-атом больше, чем в **I** и **III**. На основании сходства УФ-спектров соответственно **I** и **II** или **III** и **IV** авторы пришли к выводу, что **I** и **II** являются близко родственными в-вами. Смесь **I** и **II** разделяют хроматографированием на Al_2O_3. Из верхней зоны с помощью 10%-ного р-ра CH_3OH в эфире вымывают **II**, т. пл. 200° (из бзл. и бзл.-петр. эф.). **II** обрабатывают (4 мин.) $CHCl_3$, содержащим следы HCl (газ), и продукт хроматографируют на $ZnCO_3$. 20—25%-ным р-ром ацетона в C_6H_6 вымывают **IV**, т. пл. 186—187° (из бзл.-петр. эф. и эф.-петр. эф.). Приведены кривые УФ-спектров **I—IV**. Г. Сегаль

1088. О таннине из сумаха, новом типе танниновых дубильных веществ. Грасман, Штифенхофер, Эндрес (Über Sumachtannin, einen neuen Typus der Tanningerbstoffe. Graßmann Wolfgang, Stiefenhofer Gundolf, Endres Horst), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 454—462 (нем.)

Исследовались два вида сумаха: *Rhus coriaria* и *R. typhina* (синоним *R. hirta*). Ацетоновый экстракт листьев сумаха (71% от веса листьев) содержит 70% дубильных в-в, которые взбалтыванием с этилацетатом при pH 7 и 3,5 разделяют на дубильные фенолы (ДФ) и дубильные к-ты (ДК) (5 : 1), последние электрофоретически неоднородны. ДФ и ДК имеют, примерно, одинаковый R_f, после очистки с $(CH_3COO)_2Pb$ содержат соответственно 96,8 и 94,6% дубильных в-в. Продукты гидролиза с H_2SO_4 (500 *мг* ДФ, 100 *мл* 2,5%-ная H_2SO_4, 100°) у ДФ и ДК соответственно: галловая к-та **(I)** 70 и 60% (колориметрически), сахара 7,3 и 8,3% (хроматографически с C_4H_9OH-CH_3COOH-вода; 4 : 1 : 5); промежуточный продукт — *м*-дигалловая к-та **(II)**. Кроме глюкозы **(III)**, найдена рамноза **(IV)** и арабиноза **(V)** (в китайском таннине подтверждена только **III**). При расщеплении танназой (166,6 *мг* ДФ, 0,17 *мл* $C_6H_5CH_3$, 22 *мг* энзима в 50 *мл* воды, 33°) получают 94,8% **I** и 13,6% сахаров (в расчете на **III**); при полном отщеплении **I** кол-во восстанавливающих сахаров составляет всего 8,5%, одновременно обнаруживаются ди- и трисахариды; дальнейший гидролиз объясняется наличием в препаратах танназы глюкозидазы и фермента, расщепляющего рамнозиды. Четырехкратная обработка ДФ с CH_2N_2 приводит к продукту с содержанием OCH_3 37,8%, из которого при щел. омылении (12%-ный KOH, 20°) и отщеплении метилированной **I**, выделяют тетрасахарид с R_f 0,07, дающий при кислом гидролизе **III**, **IV** и **V** в отношении 2 : 1 : 1. Из содержания триметил- и диметилгалловой к-ты **(VI)**, выделенных из щел. гидролизата подкислением и экстрагированием эфиром и определенных в сумме алкалиметрически и **VI** колориметрически с фосфорномолибденовой к-той, определяют отношение **I** : **II** как 2 : 1. Анализ метилированного таннина близок к вычисленным данным для $C_{179}H_{191}O_{83}$; содержит 44 OCH_3-группы, учитывая, что тетрасахарид имеет 12 свободных OH-групп, из них восемь этерифицировано **I**, а четыре — **II**. В. Зеленкова

1089. Синтез дивицина. Боуман, Дейволл (Synthesis of divicine. Bowman R. E., Davoll J.), Chemistry and Industry, 1956, № 7, 138 (англ.)

Обработкой дигидрофурана $HOCH_2CN$ получен $O(CH_2)_4CHOCH_2CN$. Последний действием $CO(OC_2H_5)_2$ переведен в $O(CH_2)_4CHOCH(CN)COOC_2H_5$, выделенный в виде Na-производного, которое при обработке разб. H_2SO_4 в течение нескольких минут дало сульфат дивицина (аглюкона глюкозида вицина из семени вики), идентифицированный по УФ-спектру.

В. Токарев

1090. Лактоны. Часть II. Строение меллеина. Блер, Ньюболд (Lactones. Part II. The structure of mellein. Blair John, Newbold G. T.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2871—2875 (англ.)

Показано, что меллеин или охрацин **(I)**, метаболит *Aspergillus melleus* и *A. ochraceus* является (—)-3,4-дигидро-8-окси-3-метилизокумарином; синтезирован его (±)-метиловый эфир **(II)**. Два новых синтеза *изо*охрацина **(III)** подтверждают, что он является 3-этил-7-оксифталидом. 2-нитро-3-метоксибензоилхлорид **(IV)** (из к-ты и $SOCl_2$, т. пл. 85° (из абс. эф.) действием CH_2N_2 в диоксане + эфир (0°) превращен в диазометил-2-нитро-3-метоксифенилкетон **(V)**, т. пл. 144° (разл.; из диоксана). Теплый р-р 9 *г* **V** в 75 *мл* диоксана прибавляют порциями к свежеприготовленной смеси 4 *г* Ag_2O и р-ра 3 *г* $Na_2S_2O_3$ и 5 *г* Na_2CO_3 в 150 *мл* воды (50—60°, 1 час, затем 90—95°, 30 мин.), фильтрат разбавляют 200 *мл* воды, подкисляют разб. HNO_3, экстрагируют $CHCl_3$, получают 6,05 *г* 2-нитро-3-метоксифенилуксусной к-ты **(VI)**, т. пл. 136—137° (из воды). 4,22 *г* **VI** превращают в хлорангидрид, р-р которого в 25 *мл* эфира прибавляют к кипящему эфирному р-ру этилового эфира этоксимагниймалоновой к-ты (из 3,52 *г* малонового эф.); через 0,5 часа Mg-комплекс растворяют встряхиванием с р-ром 2,5 *г* H_2SO_4 в 20 *мл* воды, получают 6 *г* этилового эфира 2-нитро-3-метоксифенилацетилмалоновой к-ты **(VII)**, т. пл. 85—86° (из водн. сп.). 5,7 *г* **VII** кипятят (6 час.) с 12 *мл* CH_3COOH, 1,5 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) и 8 *мл* воды; после подщелачивания 5 н. NaOH получают 2 *г* 2-нитро-3-метоксифенилацетона **(VIII)**, т. пл. 61—62° (из водн. сп.). При действии $NaBH_4$ на р-р 1 *г* **VIII** в водн. спирте (2 часа)

образуется 1-(2-нитро-3-метоксифенил)-пропанола-2 (**IX**), выход 900 *мг*, т. пл. 82—83° (из бзл.-петр. эф.), возгоняется при 70°/0,001 *мм*. Из 500 *мг* **IX** в 50 *мл* этилацетата восстановлением со скелетным Ni получают 400 *мг* 1-(2-амино-3-метоксифенил)-пропанола-2 (**X**), т. пл. 69° (из петр. эф.), возгоняется при 60°/0,001 *мм*. Р-р 300 *мг* **X** в 0,43 *мл* HCl (*d* 1,16) и 9 *мл* воды диазотируют, нейтрализуют Na_2CO_3, прибавляют к р-ру 380 *мг* KCN, 300 *мг* $NiCl_2$ и 100 *мг* Na_2CO_3 в 10 *мл* воды, выдерживают (2 часа), нагревают (70°, 15 мин.), нитрил извлекают эфиром, гидролизуют 10%-ным р-ром KOH (кипячение 3 часа), получают **II**, выход 60 *мг*, т. пл. 66—67° (из петр. эф.), по УФ- и ИК-спектрам идентичен с (—)-**II** (из **I**), т. пл. 88—89°, $[\alpha]^{15}_D$ — 245, —250° (*c* 1,1; 0,5; хлф.). При кипячении (3 часа) с NaOH (—)-**II** не рацемизируется. Синтез **III**: а) 290 *мг* 6-оксиметил-2-метокси-N, N-диметилбензамида окислен (см. часть I, РЖХим, 1956, 78109); полученный альдегид обработан C_2H_5MgBr (из 0,54 *г* C_2H_5Br), из полученной смолы после кипячения (1 час, атмосфера CO_2) с HBr (20 *мл*, *d* 1,46) выделен **III**, выход 75 *мг*, т. пл. 78° (из петр. эф.), возгоняется при 75°/0,001 *мм*; б) неочищ. этиловый эфир 2-нитро-3-метоксибензоилмалоновой к-ты (полученный 4,4 *г* **IV** вышеописанным методом) смешивают с р-ром 0,5 *г* Na в 10 *мл* спирта + 2 *мл* CH_3J кипятят (3 часа) с добавлением CH_3J (4×0,5 *мл*), смолу обрабатывают (как для **VIII**), получают 1,1 *г* 2-нитро-3-метоксипропиофенона (**XI**), т. пл. 96° (из водн. сп.), возгоняется при 80°/0,001 *мм*. 700 *мг* **XI** восстанавливают в соответствующий спирт (вязкое масло), гидрируют (аналогично описанному выше), продукт переводят в 3-этил-7-метоксифталид (как при получении **I**), который деметилируют кипящим водн. р-ром HBr, подобно методу а, получают 20 *мг* **III**. Из **VIII** гидрированием со скелетным Ni получен 2-метил-7-метоксииндол (**XII**), т. пл. 83—85° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 153° (из водн. CH_3OH). Из 2,3-диметокси-6-оксиметил-N,N-диметилбензамида окислением до альдегида, затем действием CH_3MgJ (или C_2H_5MgBr) получены 3-метилмеконин (**XIII**), выход 60% т. пл. 101° (из бзл.-петр. эф.)(сублимация возгоняется при 100°/0,001 *мм*), и 3-этилмеконин (**XIV**), выход 70%, т. пл. 98° (из водн. сп.). Приведены данные УФ-спектров (в спирте) **I—III** и **VII—XIV**.

О. Теплова

1091. **Структура свартциола: идентичность с кемпферолом. Пари, Безанже-Бокен** (Sur la constitution du swartziol: identité avec le kempférol. Paris René-Raymond, Bézanger-Beauquesne Lucienne m-me], C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1761—1762 (франц.)

Проведено дополнительное исследование свартциола (I), желтого пигмента плодов *Swartzia madagascariensis* (II) (Ann. pharm. française, 1947, **5**, 470). Найдено, что **I** идентичен кемпферолу (**III**). Грубо измельченные плоды **II** экстрагированы последовательно в приборе Сокслета петр. эфиром, $CHCl_3$, эфиром, этилацетатом, ацетоном и спиртом. Р-ры в эфире, этилацетате и ацетоне показали слабую окраску с Mg и HCl (к-та); только спирт. экстракт обнаружил сильную р-цию цианидина. Остаток упаренного р-ра обработан кипящей водой, выделен осадок, который показал цветные р-ции флавонов. Для очистки р-р в 60%-ном спирте извлечен эфиром, получено бледно-желтое в-во, т. пл. 255—256° (из этилацетата + 5% сп.). После гидролиза 3%-ной H_2SO_4 (4 часа, 100°) и экстракции эфиром получены желтые кристаллы, т. пл. 285° (из 80%-ного сп.); смешанная проба с **III** из *Cassia angustifolia* не показала депрессии т-ры плавления. УФ-спектры (в сп.) и R_f **I** и **III** (различных р-рителях) также идентичны. С $(CH_3CO)_2O$ + + несколько капель конц. H_2SO_4 приготовлены ацетильные производные **I** (**IV**) и **III** (**V**) (~20°, несколько дней); т. пл. **IV** 189°, **V** 187° (оба в-ва из 80%-ного сп.), их смешанные пробы — 189°. Все т-ры плавления определены на блоке Макенна.

А. Лютенберг

1092. **Окисление тетраметилового эфира мелакацидина йодной кислотой. Боттомли** (The periodic acid oxydation of melacacidin tetramethyl ether. Bottomley W.), Chemistry and Industry, 1956, № 11, 170—171 (англ.)

При окислении тетраметилового эфира мелакацидина (I) р-ром HJO_4 образуется 2-окси-3,4-диметоксибензальдегид (**II**) и в-во (**III**) с т. пл. 104°, $\lambda_{макс}$ 215,319 *мμ*. **III** образуется, вероятно, из диальдегида предполагаемого строения (**IV**) путем внутренней альдольной конденсации с последующим деформилированием и дегидратацией. Оно идентично с синтетически полученным 2-(3,4-диметоксифенил)-6,7-диметоксикумароном. **II**, возможно, образуется из того же альдегида **IV** путем разрыва эфирной связи. При конденсации **II** с этил-α-хлор-3,4-диметоксифенилацетатом выделен эфир, вероятно, представляющий смесь изомеров. Путем гидролиза этой смеси выделена к-та. При нагревании последней с хинолином (240°, 40 мин.) образуется **III**.

Н. Соломоник

1093. **Синтез изобергаптена. Родигьеро, Антонелло** (Sintesi dell'isobergaptene. Rodighiero G., Antonello C.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 11, 889—896 (итал.; рез. англ.)

В связи с изучением фотодинамич. свойств фурокумаринов осуществлен впервые полный синтез изобергаптена (**I**) (5-метокси-7,8-(1′,2′-фуро)-кумарин, выделен из корней *Pimpinella saxifraga*, *P. magna* и *Heracleum sphondilium*). **I** получен из флороглюцина (**II**) через монометиловый эфир **II** (**III**), 2,4-диокси-6-метоксибензальдегид (**IV**), 7-окси-5-метоксикумаринкарбоновую-3 к-ту (**V**), 7-окси-5-метоксикумарин (**VI**), 8-формил-7-окси-5-метоксикумарин (**VII**), 8-формил-5-метокси-7-карбоэтоксиметоксикумарин (**VIII**) и 8-формил-5-метокси-7-карбоксиметоксикумарин (**IX**). Испытания показали, что фотодинамич. активность по отношению к псоралену (100) равна для бергаптена 27,5, для ангелицина 12, для **I** 10, таким образом переход от линейной структуры к ангулярной в ряду фурокумаринов сопровождается сильным снижением фотодинамич. активности. 0,36 моля **II**, 200 *мл* сухого ацетона, 0,32 моля K_2CO_3, 0,36 моля $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 1,5 часа, отгоняют р-ритель, растворяют остаток в 400 *мл* воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **III**, выход 34%, т. кип. 180—200°, т. пл. 78°. Через р-р 10 *г* **III** в 120 *мл* безводн. эфира пропускают ток HCN + HCl 1 час, удаляют эфир, нагревают при 60° 10 мин. с 100 *мл* воды, получают **IV**, выход 87%, т. пл. 200—202° (из воды). Смесь 6,5 *г* **IV**, 40 *мл* 20%-ного NaOH, 6 *г* $CH_2CNCOOC_2H_5$ оставляют на 16 час. при обычной т-ре, кипятят с 350 *мл* 9%-ной HCl 30 мин., получают **V**, выход 71%, т. пл. 264° (из сп.). Смесь 3 *г* **V** и 9 *г* CaO нагревают при 230°/100 *мм*, возгоняют при 140—170°/ /0,005 *мм*, получают **VI**, выход 73%, т. пл. 243—244°. 1 *г* **VI**, 2 *г* гексаметилентетрамина в 15 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 5 час., добавляют 15 *мл* 10%-ной HCl, через 10 мин. выпаривают в вакууме досуха, остаток извлекают 30 *мл* кипящего толуола, получают **VII**, выход 8,7%, т. пл. 254° (разл.; из толуола); фенилгидразон, т. пл. 270° (из сп.). 140 *мг* **VII**, 30 *мл* сухого ацетона, 0,3 *мл* $CH_2BrCOOC_2H_5$ (**X**), 0,7 *г* K_2CO_3 кипятят 24 часа, декантируют, остаток вновь кипятят с 30 *мл* ацетона и 0,3 *мл* **X** 24 часа. Полученные объединенные р-ры выпаривают в вакууме, получают **VIII**, выход 51%, т. пл. 156° (из абс. сп.), возго-

няется при 120—130°/0,05 *мм*. **VIII** омыляют кипячением с 5%-ным водно-метанольным (1 : 1) р-ром KOH 30 мин., получают **IX**, выход 88,5%, т. пл. 241—242°. 85 *мг* **IX**, 0,5 *г* CH_3COONa и 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, добавляют 50 *мл* воды, извлекают эфиром, остаток после удаления эфира возгоняют при 130—160°/ /0,005 *мм*, получают **I**, выход 30%. Л. Яновская

1094. Новые флавоны из *Pongamia pinnata* (L) Merr, **Идентификация соединения D. Паванарам. Роу** (New flavones from *Pongamia pinnata* (L.) Merr.: Identification of compound D. Pavanaram S. K., Row L. Ramachandra), Nature, 1955, **176**, № 4494, 1177 (англ.)

Вновь изучены р-ции соединений C и D, выделенных ранее (Austr. J. Sci. Res., 1952, **A5**, 754) из *Pongamia pinnata* (L.) Merr. Найдено, что они являются фуранофлавонами, незамещ. в положении 3, так как из продуктов щел. гидролиза этих в-в не удалось выделить кетона. Из бензоата виснагинона синтезирован 5-метоксифурано-7, 6, 2, 3′-флавон (**I**), т. пл. 181—182°; смешанная проба **I** и D (т. пл. 177—179°) не показала депрессии т-ры плавления. Р-ции обоих в-в идентичны. Синтезировано также 3″, 4′-метилендиоксипроизводное 5-метоксифуран-7, 8, 2′, 3′-флавона, т. пл. 263—264°; соответствующее производное ε-ва C плавится при 232—233°. А. Лютенберг

1095. Структура лапахенола, экстрактивного вещества из древесины твердых пород. Ливингстон, Уайтинг (The structure of lapachenole, a hardwood extractive. Livingstone R., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3631—3636 (англ.)

Для в-ва $C_{16}H_{16}O_2$, выделенного из активной нейтр. фракции петр. эфирного экстракта твердой древесины *Paratecoma alba*, вызывающей дерматит, предложено название лапахенол (**I**) вместо прежнего лапахонон (см. Chem. Zbl., 1900, II, 727; 1901, 1, 114; 1914, 1, 984). Выяснена структура **I** как 4′-метокси-6,6-диметилнафто-(1′, 2′-2,3)-пирана. Она подтверждена синтезом дигидро-**I** (**II**). По отношению к $LiAlH_4$ **I** инертен. Оба атома O находятся в эфирных группах. Найдена 1 OCH_3-группа. При гидрировании в разных условиях получены: **II** и гексагидро-**I** (**III**). При перегонке **I** с Zn-пылью получено 3% нафталина (**IV**). Отсюда следует, что **I** имеет 1 двойную связь, сопряженную с ядром **IV**. Для сравнения с **II** синтезирован 1,4-диметоксинафталин (**V**), из него гидрированием получен 5,8-диметокситетралин (**VI**). При окислении **I** выделены: двуосновная α-(2-карбокси-4-метокси-1-нафтокси)-изомасляная к-та $C_{16}H_{16}O_6$ (**VII**), фталевая к-та (**VIII**) и следы изонафтазарина (**IX**). При действии к-т **I** превращен в димер (**X**). Из тонко измельченной древесины **I** выделен перегонкой с паром (выход 0,5%), или продолжительным встряхиванием с петр. эфиром, промыванием р-ром $NaHCO_3$ и кристаллизацией из пентана (выход 0,4%), т. пл. 62° (из петр. эф.). При адсорбции на Al_2O_3 **I** становится фоточувствительным: первоначальная оранжевая окраска переходит в сине-зеленую. Пикрат **I** (из р-ров компонентов в CH_3OH), т. пл. 141°. 5 *г* **I** с 0,1 *г* PtO_2 в 100 *мл* спирта гидрировали до поглощения 1 моля H_2, выход **II** 3,75 *г*, т. пл. 78° из водн. сп.). Пикрат **II** (**XI**), т. пл. 141—142,5° (из CH_3OH). При встряхивании 0,5 *г* **I**, 0,08 *г* PtO_2 и 25 *мл* лед. CH_3COOH с H_2 (33 часа) поглощено $3H_2$; из нейтр. сиропа перегонкой при 10^{-5} *мм* получен **III**, выход 0,39 *г*, $n^{17,5}$ *D* 1,5668. Окисление **I** проведено разными путями: а) р-р 2 *г* **I** в 50 *мл* ацетона окислен 13 *г* $KMnO_4$, через 24 часа (~20°) добавлено 450 *мл* ацетона, кипятили 3 часа, выделено 0,11 *г* **VIII** и 40 *мг* **IX**, возгоняется при 258—260° (после кристаллизации из этилацетата). При р-ции **IX** с CH_2N_2 в эфире и возгонке остатка при 10^{-5} *мм* получен 2,3-диметокси-α-нафтохинон, т. пл. 112—114°; б) при кипячении **I** с HNO_3 (*d* 1,12) получено 80% **VIII**; в) 6 *г* **I** 17,4 *г* $KMnO_4$ и 150 *мл* ацетона кипятили 6 час.; фильтрат разбавлен 200 *мл* воды и обесцвечен, из оранжевого остатка, промытого C_6H_6, выделена **VII** (40%), т. пл. 163—164° (из водн. сп.). При 170°, в N_2, **VII** выделяет 1,03 моля CO_2. Деалкилирование **VII** проведено 25 *мл* 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH (3 часа, 60—65°, в струе N_2); выделено 0,6 *г* A (смесь 1,4-диокси-2-нафтойной к-ты и ее монометилового эф. 2 : 1). При кипячении (2 часа) 200 *мг* A с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 100 *мг* CH_3COONa получен 1,4-диацетоксинафталин, выход 40 *мг*, т. пл. 130,5—131,5°. Проведена р-ция 100 *мг* A в 7 *мл* эфира и 2 *мл* CH_3OH с избытком CH_2N_2; выход метилового эфира 1-окси-4-метокси-2-нафтойной к-ты (**XII**) 10 *мг*, т. пл. 136—137° (из водн. сп. и ацетона). Р-р 85 *мг* A в 5 *мл* CH_3OH насыщен HCl, кипятили 1,5 часа. После обработки выделено 50 *мг* 1-окси-4-метокси-2-нафтойной к-ты, т. пл. 196—200°, и 20 *мг* **XII**. Р-р 1,2 *г* **VII** в 20 *мл* эфира и 15 *мл* CH_3OH метилирован избытком CH_2N_2 (1 час), р-ритель удален, р-р остатка в сухом эфире добавлен к избытку эфирного р-ра $LiAlH_4$ (перемешивание), кипятили 2 часа, избыток реактива разрушен. Выделено 0,81 *г* 2-(2-оксиметил-4-метокси-1-нафтилокси)-2-метилпропанола-1 $C_{16}H_{20}O_4$ (**XIII**), т. пл. 105—106° (из петр. эф., т. кип. 80—100°). Через кипящий р-р 153 *мг* **XIII** в 55 *мл* 30%-ного H_2SO_4 пропущена струя N_2, в отходящих газах установлено наличие масляного альдегида. 5 *г* **I** и 150 *мл* HCOOH (*d* 1,12) нагреты до 90°, через 30 мин. из охлажд. р-ра выделен **X**, выход 4,25 *г*, т. пл. 258° (из этилацетата). При гидрировании 190 *мг* **X** в смеси 7 *мл* $CHCl_3$, 25 *мл* этилацетата и 25 *мл* лед. CH_3COOH с 330 *мг* PtO_2 выделен октагидро-**X**, т. пл. 248—249° (из этилацетата). 467 *мг* **V** в 40 *мл* CH_3COOH гидрировано с 42 *мг* PtO_2 (24 часа), выход **VI** 370 *мг*, т. пл. 43—44° (из CH_3OH). 12,1 *г* 1,4-диоксинафталина (из 1,4-нафтохинона) в 40 *мл* CH_3OH кипятили с 3,4 *г* NaOH и 12,1 *г* CH_3J (4 часа, в струе N_2); р-ритель удален, твердый остаток возогнан при 10^{-5} *мм*, при 90° получено 2,1 *г* **V**, при 90—112°—3,15 *г* 4-метоксинафтола-1 (**XIV**). 0,2 *г* **XIV**, 170 *мг* 1-бром-3-метилбутена-2, 170 *мг* $ZnCl_2$ и 6 *мл* C_6H_6 кипятили 3 часа, охлажд. р-р промыт разб. HCl, р-рами NaOH и $Na_2S_2O_4$, водой и упарен. При р-ции остатка с насыщ. р-ром пикриновой к-ты в CH_3OH выделено 160 *мг* **XI**, из него получено 56 *мг* **II**. Приведены кривые УФ-спектров (в сп.) **I**, **II**, **V** и **IX**; кривые **II** и **V** идентичны. А. Лютенберг

1096. Идентичность белламарина и ацетилкаранина. Станек (The identity of bellamarine and acetylcaranine. Staněk Jaroslav), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1557 (англ.)

Подтверждена идентичность белламарина [$C_{18}H_{19}O_4N$, т. пл. 185°, $[\alpha]^{20}D$ — 183,5° (*c* 1,7; сп.)] (Fragner K., Ber. dtsch. chem. Ges., 1891, **24**, 1498) с ацетилкаранином. (См. также РЖХим, 1956, 968). Л. Алексеева

См. также: Углеводы и родств. соед. 431, 2817, 2982; 421Бх, 422Бх, 494Бх. 495Бх, 498Бх, 502Бх. Терпены 2367, 2379. Стероиды 430; 378Бх, 380—382Бх. Алкалоиды 135Бх, 179Бх, 489Бх, 490Бх, 492Бх. Витамины 70Бх. Антибиотики 2329; 426Бх, 431Бх, 432Бх. Аминокислоты и белки 903, 2892, 2982; 2Бх, 71Бх, 191Бх, 197Бх, 201Бх, 214Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

1097. **Развитие химии высокополимеров, новая ветвь органической химии. Штаудингер** (L'évolution de la chimie macromoléculaire, branche nouvelle de la chimie organique (1) (2). Staudinger Hermann), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 10—21 (франц.)

1098. **Высокомолекулярная химия. Мори, Цудзи** (高分子化學. 森昇, 辻和一郎,), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 3, 17—21 (япон.)

Обзор. Библ. 104 назв. Ю. Л.

1099. **Высокомолекулярная химия. Термореактивные смолы. Имото, Танигаки** (高分子化學 熱硬化性樹脂の化學. 井本稔, 谷垣禎一), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 5, 330—332 (япон.)

Обзор за 1955 год. Х. Б.

1100. **Исследование и применение высокомолекулярных соединений. Ван Бао-жэнь** (高分子化合物的研究和利用. 王葆仁), 科學通報, Кэсюэ тунбао, 1956, № 5, 43—47 (кит.)

1101. **Сообщение о заседании Комиссии по макромолекулярной химии при Международном союзе чистой и прикладной химии и о работах по макромолекулярным веществам, представленных на заседании. (Цюрих, 1955). Веселый** (Zpráva o zasedání komise pro makromolekulární chemii při mezinárodní unii pro čistou a užitou chemii a o pracích přednesených na symposiu o makromolekulárních látkách (Curych 1955). Vesely K.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 490 (чешск.)

1102. **Структура и свойства пластомеров. Шампетье** (Structure et propriétés des plastomères. Champetier G.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 45—67 (франц.)

Строение полимерных молекул и их физ. и термомеханич. свойства; пластификация пластомеров.

А. Праведников

1103. **О молекулярном вращении полипептидов аланина. II. Мураками** (On the molecular rotations of polypeptides of alanine. II. Murakami Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 583—584 (англ.)

Теоретически рассчитано молекулярное вращение для аланина, аланилаланина, три- и тетрааланилаланина в предположении, что молекулы имеют плоскую вытянутую конфигурацию. Расчеты проводились как для абсолютно жестких молекул (β_1-форма), так и для молекул, концевые группы которых (COOH и $CH(CH_3)$-NH_3) свободно вращаются, а остальная часть является жесткой (β_2-форма). Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными, а также с расчетами для случая изогнутой α-конфигурации. Показано, что направления молекулярного вращения для α- и β-форм противоположны. Относительные значения рассчитанного мол. вращения для разных полипептидов удовлетворительно согласуются с эксперим. в особенности для β_2-формы, однако численные величины сильно расходятся. Предполагается, что в действительности существует равновесие между различными поворотными изомерами, чем и объясняется расхождение численных величин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 70930. Н. Андреева

1104. **Рентгенограммы коллагена, полученные при съемке под малыми углами. Томлин, Уэртингтон** (Low-angle X-ray diffraction patterns of collagen. Tomlin S. G., Worthington C. R.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1201, 189—201 (англ.)

Произведено рентгенографич. исследование под малыми углами ряда объектов коллагена, подвергнутых различной обработке и находящихся при различных влажностях. Образец находился в спец. кювете с Ве-окнами, где поддерживалась определенная степень влажности, или помещался непосредственно в откачиваемое пространство камеры. Расстояние образец-пленка менялось от 8 до 22 *см*. Измерены относительные интенсивности 23 порядков отражений у сухих препаратов и 25 порядков у влажных. Построены одномерные паттерсоновские ряды для всех видов препаратов. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о распределении более плотных и менее плотных участков вдоль фибриллы. Для влажных объектов предложена простая схема чередования этих участков. На основании метода проб и ошибок найдена относительная величина более плотных и менее плотных участков, равная 0,53 и 0,47 периода соответственно (фактор достоверности 22%). Для влажных объектов предложена более сложная схема распределения плотности. Важным результатом этих исследований является увеличение длины участков с меньшей плотностью при увлажнении препаратов. По предположению эти участки соответствуют аморфной «фазе» фибрилл, ориентация которой улучшается по мере увлажнения препарата. О росте упорядоченности структуры свидетельствует значительное сокращение экспозиции при переходе к мокрым образцам. На рентгенограммах наблюдалось усиление 19 и 20 порядков отражений для сухих объектов и 20 и 21 для влажных. Эти данные дают некоторые основания полагать, что фибрилла коллагена построена из субструктурных единиц длиной 32,8 A. Н. Андреева

1105. **Значение кристаллизации в полимерах и белках. Флори** (Role of crystallization in polymers and proteins. Flory Paul J.), Science, 1956, **124**, № 3211, 53—60 (англ.)

Популярный обзор. Библ. 37 назв. Ю. Липатов

1106. **Структура кристаллического 1,2-полибутадиена и других «синдиотактических полимеров». Натта, Коррадини** (The structure of crystalline 1,2-polybutadiene and of other «syndyotactic polymers». Natta G., Corradini P.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 251—266 (англ.; рез. франц., нем.)

Путем применения анионных катализаторов получены полимеры 1,3-бутадиена, образующие два вида кристаллич. в-ва. Описаны свойства 1,2-полибутадиена (I), состоящего из мономерных звеньев, присоединенных по месту 1, 2. I является высокоплавким (т. пл. 150°) и высококристаллич. полимером бутадиена, линейным и неэластичным. Исследование I методами рентгеновской и электронной диффракции позволило определить пространственную группу и элементарную ячейку, принадлежащую к ортотромбич. системе с параметрами a=10,98, b=6,60 и c=5,14A. Теоретич. плотность в предположении, что в ячейке содержится 4 мономерных звена, составляет 0,963; эксперим. значение плотности 0,92. Предложена модель структуры I и определены координаты индивидуальных углеродистых атомов в ячейке. Цепь несколько отклоняется от плоскостной зигзагообразной структуры; виниловые группы регулярно чередуются в конфигурациях *d*

и l. Виниловые полимеры с плоскостной структурой основной цепи (в отличие от изотактич. полимеров со спиральной структурой цепи) и с чередующимися d-и l-конфигурациями заместителей предлагается называть «синдиотактическими». Рассмотрена также структура цепи полученного радикальной полимеризацией поливинилхлорида и показано, что в нем содержится небольшое число упорядоченных областей, структура которых аналогична структуре синдиотактического I. Ю. Липатов

1107. Исследование инфракрасных спектров хлорированных каучуков. Рамакришнан, Дасгупта, Панде (Infrafed studies on chlorinated rubbers. Ramakrishnan C. S., Dasgupta Sharda, Pande J. B.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 323—330 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучены изменения в ИК-спектрах поглощения хлорированных натуральных каучуков (К), растворенных в CCl_4. При хлорировании К фенилйоддихлоридом на 6% наблюдалось появление полос поглощения у 8,02, 8,85, 9,9, 10,82 и 11,25 μ(6% Cl). Дальнейшее хлорирование до 19% вело к увеличению интенсивности полосы поглощения у 8,02 μ и появлению новой слабой полосы поглощения у 8,20 μ. При 51% Cl появляется новая полоса поглощения у 6,65 μ, а интенсивность поглощения у 10,7 μ сильно увеличивается; полоса поглощения 11,9 μ полностью исчезает, а полоса 9,26 μ сильно ослабевает. Сильная полоса поглощения у 13,1 μ отнесена к колебаниям C — Cl. Спектр полностью хлорированного К (67% Cl) ничем не отличается от спектра гидрохлорида К за исключением полосы поглощения 9,56 μ, появляющейся в хлорированном К. Спектр К, хлорированного на 6%, сильно отличается от полностью хлорированного К и в нем, судя по спектру, не наблюдается смещения двойной связи. В полностью хлорированном К имеются полосы 6,1, 10,0 и 10,3 μ свидетельствующие об оставшейся ненасыщенности (17% Cl) (РЖХим, 1956, 52396). Полоса поглощения К с 19,51 и 67% Cl и гидрохлорида К с 19% Cl смещается от 6,52 μ для р-ра в CCl_4 до 6,65 μ для пленок, полученных из этого же р-ра, что указывает на изменения в агрегатном состоянии. Е. Покровский

1108. Изучение рассеяния света в растворах анизотропных макромолекул. Хорн (Contribution á l'étude de la diffusion de la lumière par des solutions de macromolécules anisotropes. Horn Paul), Ann. phys., 1955, **10**, mai—juin, 386—434 (франц.)

Изучено рассеяние света при углах 40—140° для р-ров нитроцеллюлозы (**I**) (относительно гибкие макромолекулы), мозаичного вируса табака (**II**) (палочкообразные жесткие макромолекулы) и тимонуклеиновой к-ты (**III**) (неизвестная степень жесткости) при помощи метода, описанного в работе Цимма (Zimm B. H., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1099). Измерялись H_v и V_v, т. е. интенсивности рассеянного света, поляризованного вертикально и горизонтально, при падающем вертикально-поляризованном свете. Мол. веса образцов определялись экстраполяцией интенсивности рассеянного света к нулевой конц-ии при угле рассеяния, равном нулю. Для гибких цепей **I** H_v при данной объемной конц-ии слабо зависит от мол. веса, а V_v меняется приблизительно пропорционально мол. весу. Изменения проводились для четырех фракций **I** с мол. в. 450 000, 335 000, 210 000 и 110 000. Экстраполяция C/H_v к $C = 0$ позволяет определить H_v при $C = 0$ независимо от мол. веса, так как кривые для разных мол. весов почти совпадают. Второй вириальный коэфф. B, определяемый из наклона C/V_v, слабо зависит от мол. веса. Угловое распределение H_v, V_v и H_h для **III** практически не зависит от конц-ии. Значение фактора деполяризации $\delta = 0{,}3$ соответствует длине цепочки $L = 2300$ А, что согласуется с экспериментом: использовался вирус длиной 2150±200 А. Эксперим. кривые зависимости V_v и H_h от $\sin \theta/2$, полученные для р-ров **III**, немного расходятся с теоретич. для жестких цепочек, что говорит о наличии гибкости в молекуле. Из значения $\delta = -0{,}15$ получена длина цепочки $L = 2000$ А. Если принять для молекулы модель двойной спирали (РЖХим, 1954, 28891), то для $L = 2000$ А получается мол. в. 400 000. Из данных по рассеянию он равен ~1 500 000, что также говорит о наличии гибкости цепочки. Э. Бютнер

1109. Изучение вторичного светорассеяния. Краут, Дандликер (A study of secondary scattering. Kraut J., Dandliker W. B.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 563—572 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретически и экспериментально исследована величина вторичного светорассеяния (ВСР). Показано, что ВСР вносит заметный вклад в деполяризацию рассеянного света. Эксперим. данные по измерению мутности и светорассеяния р-ров Ludox различной конц-ии показывают, что ВСР пропорционально τ^2 и обусловливает кажущееся укорачивание размеров кюветы и кажущееся увеличение деполяризации света, имеющих место при использовании р-ров высокой мутности в качестве калибровочных стандартов. Предложен метод точного определения калибровочной константы и деполяризации. С. Котляр

1110. Исследование строения бутадиенстирольных сополимеров. Соболева И. Г., Маклецова Н. В., Матвеева А. В., Медведев С. С., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 344—349 (рез. англ.)

Для ряда фракций бутадиенстирольного сополимера, полученных при проведении полимеризации до различной глубины превращения, и для некоторых нефракционированных полимеров определены мол. веса методами осмометрии M (осм.) и светорассеяния M (свр.) и определены коэфф. асимметрии светорассеяния и характеристич. вязкости. Наблюдаемые большие различия M (осм.) и M (свр.) указывают на присутствие в р-ре бутадиенстирольного сополимера относительно небольшого числа очень больших частиц, влияние которых сказывается только при весовом характере усреднения. На присутствие таких частиц указывают также и большие значения коэфф. асимметрии и мутности р-ров. Авторы предполагают, что макрочастицы, присутствующие в р-ре, являются зародышами пространственных образований. Представления об образовании в процессе полимеризации стирола и бутадиена больших молекул с сильно разветвленной цепью подтверждаются также медленным возрастанием асимметрии светорассеяния и уменьшением характеристич. вязкости при увеличении мол. веса. Показано, что неоднородность фракций и разветвленность молекул сополимера возрастают с увеличением глубины полимеризации и повышением т-ры р-ции. Ю. Липатов

1111. Теплоты разбавления растворов поливинилового спирта I. Амая, Фудзисиро (Heats of dilution of polyvinylalcohol solution. I. Amaya Kazuo, Fujishiro Ryoichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 361—363 (англ.)

Определены теплоты разбавления вод. р-ров поливинилового спирта (степени полимеризации 450 и 600) при 30°. Из ур-ния для теплоты смешения, полученного авторами ранее (РЖХим, 1956, 65133), определены значения коэфф. α, описывающего взаимодействие между полимером и р-рителем, равные от —2 до ~— 4 *кал/мл*. Полученные значения α существенно ниже значений для системы этиловый спирт — вода. Это указывает на существование в р-ре поливини-

лового спирта сильных внутримолекулярных водородных связей, уменьшающих взаимодействие полимера и воды. Нагревание р-ра до 70—100° приводит к падению α, пропорциональному т-ре нагрева, что приписывается увеличению числа внутримолекулярных связей. Образование внутримолекулярных водородных связей подтверждается, по мнению авторов, увеличением значения α при замене гидроксильных групп в молекуле на ацетильные. Ю. Липатов

1112. **Молекулярновесовые распределения в полиэтилене.** Н и к о л а (Distribution des masses moléculaires dans les polyéthylencs. N i c o l a s L o u i s), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 23, 2720—2723 (франц.)

На основании фракционирования ряда промышленных образцов полиэтилена, полученных при высоких давлениях и т-рах, установлена следующая общая для всех этих образцов зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ в тетралине и мол. весом (M) при 80° $[\eta] = 1{,}16 \cdot 10^{-3}$. $M^{0,61}$. Для одного из образцов, расфракционированного разными способами, построены интегральные кривые распределения по M, сопоставление которых друг с другом показывает, что полученные на основании фракционирования осаждением кривые распределения не являются достаточно точными. На основании анализа распределений высказывается предположение о наличии разветвленностей в молекулярных цепях. М. Мосевицкий

1113. **Молекулярно-весовое распределение линейных и многоцепных полиаминокислот. Статистический анализ.** К а ч а л ь с к и й, Г е х а т и я, С е л а (Molecular weight distribution of linear and multichain polyamino acids. Statistical analysis. K a t c h a l s k i E p h r a i m, G e h a t i a M a t a t i a h u, S e l a M i c h a e l), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6175—6182 (англ.)

Показано, что статистич. анализ молекулярно-весовых распределений (МВР) линейных полиаминокислот (ПАК), получающихся при полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, дает те же результаты, что и кинетич. анализ (РЖХим, 1956, 78357). Статистич. рассмотрение распространено на случай многоцепных ПАК, получающихся при применении полифункциональных инициаторов (в качестве которых могут использоваться, напр., различные белки). Выведена общая ф-ла, для МВР многоцепных молекул, содержащих как растущие, так и завершенные цепи. При отсутствии р-ции завершения получается весьма узкое МВР. Среднечисленная и средневесовая степени полимеризации $\overline{P}_n$ и $\overline{P}_w$, при этом примерно равны и возрастают в b раз, если вместо монофункционального применяется b-функциональный инициатор (т. е. содержащий b функциональных групп). Второе из указанных свойств имеет место для максим. величины $\overline{P}_n$ и при наличии р-ции завершения, однако при этом получаются более широкие распределения, стремящиеся, при $b = 1$, к пуассонову. В общем случае для таких МВР $\overline{P}_w/\overline{P}_n = 1 + b^{-1}$, откуда следует, что МВР становятся более узкими с ростом b. Обсуждены возможные практич. приемы приготовления ПАК высокого мол. веса. Отмечено, что аналогичные МВР могут иметь место и для других многоцепных полимеров. С. Френкель

1114. **Измерения седиментации, диффузии и вязкости фракций полиметилметакрилата, полученных при разных степенях превращения.** Э р и к с с о н (Sedimentation, diffusion and viscosimetric measurements on polymethyl methacrylate fractions obtained at different degrees of conversion. E r i k s s o n A. F r e d r i k, V.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 378—393 (англ.)

Изучена седиментация в ультрацентрифуге, диффузия и вязкость р-ров в этилацетате ряда фракций нескольких образцов полиметилметакрилата, полученных в разных условиях. Показано, что константа седиментации s сильно уменьшается с ростом конц-ии c. При $c \geqslant 0{,}8\%$ почти все фракции оседают с одинаковой скоростью, т. е. молекулы в р-ре оседают не порознь, а пучками. При достаточно большом разбавлении соблюдается ур-ние $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$, позволяющее линейной экстраполяцией определить s при бесконечном разбавлении s_0. Коэфф. диффузии D растет с ростом c, что приводит к смещению максимума кривой диффузии в сторону р-рителя. Постоянная k_D в ур-нии $D(c) = D_0(1 + k_D c)$ уменьшается с ростом D_0. Для всех фракций соблюдается эмпирически найденная зависимость $k_D = 2{,}24/D_0^2$. По s и D рассчитан мол. вес M всех фракций и определены постоянные ур-ний $[\eta] = K_\eta M^{a_1}$ и $s = K_s M^{a_2}$, где $[\eta]$ — характеристич. вязкость. Линейная зависимость между $\lg s$ и $\lg [\eta]$ соблюдается для фракций с M до 700—800 тыс., но не соблюдается для полимеров с большим M, полученных в последней стадии полимеризации. По-видимому, в этом случае молекулы соединены разветвлениями или настолько тесно переплетены, что не разделяются при разбавлении, это ведет к уменьшению s и увеличению $[\eta]$. Для величины $\Phi^{1/3} P^{-1} \cdot 10^6$, входящей в ур-ния теории Флори (Principles of polymer chemistry, Flory P. J., New York, 1953), получены средние значения 2,37, 2,44, 2,55 для фракций с мол. весами соответственно <250 тыс., в пределах 250—500 тыс., >500 тыс. Хорошие результаты получены при расчете M по ур-нию $M = \pi N [16\,200/(55/8)]^{1/2} k_s^{1/2} [s_0 \eta_0/(1 - V\rho)]^{3/2}$, где N — число Авогадро, V—парц. уд. объем полимера, ρ — плотность р-рителя. И. Слоним

1115. **Зависимость характеристической вязкости линейных молекул от градиента.** П е т е р л и н, Ч о п и ч (Gradient dependence of the intrinsic viscosity of linear macromolecules. P e t e r l i n A n t o n, Č o p i č M i l a n), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 5, 434—438 (англ.)

Характеристическая вязкость $[\eta]_q$ линейных макромолекул в потоке при градиенте q выражается общей ф-лой $[\eta]_q = [\eta]_{q=0}(1 - Bq^n + \cdots)$. Многие авторы приписывали показателю степени n значения $^1/_2$, 1 и 2, но имеющиеся эксперим. данные недостаточны для того, чтобы сделать определенный выбор. Однако, учитывая, что $[\eta]_q$ не должно зависеть от знака градиента, следует положить $n = 2$. Для данного полимера коэфф. B резко возрастает с увеличением мол. веса (M), а при данном M B тем больше, чем лучше р-ритель. С повышением т-ры B возрастает или уменьшается в зависимости от использования соответственно плохого или хорошего р-рителя. Анализ колич. вычислений B, проведенных другими авторами, показывает, что предпочтение следует отдать методу расчета, учитывающему гидродинамич. анизотропию молекулярных клубков. М. Мосевицкий

1116. **К вопросу об определении характеристической вязкости разбавленных растворов высокополимеров.** Р о с к и н Е. С., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 369—371 (рез. англ.)

Предложено ур-ние для определения характеристич. вязкости р-ров $[\eta] = \{\alpha [\eta]_2 - [\eta]_1\}/(\alpha - 1)$ (1), где $[\eta]_1$ — приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ для первой конц-ии c_1 и $[\eta]_2$ — то же для конц-ии c_2; $\alpha = C_1/C_2$. При помощи ур-ния (1) на основании данных по полиакрилонитрилу, приведенных в работе Фринда (РЖХим, 1955,

50719), вычислены значения $[\eta]$, в хорошем совпадении с рассчитанными по линейному ур-нию Хаггинса.

Ю. Липатов

1117. Вязкость алфинового полиизопрена при очень малых и высоких скоростях сдвига. Голуб (Viscosity of alfin polyisoprene at very small and quite high rates of shear. Golub Morton A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 431—435 (англ.)

Исследована зависимость вязкости разб. бензольных р-ров фракций алфинового полиизопрена (мол. в. 700 000—5 000 000) при скоростях сдвига P 100—20 000 $см^{-1}$. Полученные результаты указывают, что с ростом P вязкость заметно уменьшается, причем уменьшение особенно сильно при очень малых P. В области высоких значений P (10 000—15 000 $см^{-1}$) вязкость почти не зависит от P, т. е. р-р ведет себя как ньютоновская жидкость. Зависимость приведенной вязкости от конц-ии при разных P линейна. Зависимость характеристич. вязкости от P в интервале P 0—600 $см^{-1}$ описывается ур-нием $\eta_p = \eta_0(1-ap)$ (η_p и η_0 — вязкости при скорости сдвига P и 0) и в области 3000 и выше — ур-нием: $\eta_p = \eta_0(1 - aP + bp^2)$. Общая зависимость вязкости от P поэтому дается в виде: $\eta_p = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\cdot\exp(-KP)$, где η_∞ — характеристич. вязкость при $P \to \infty$. Поскольку изменения вязкости со скоростью сдвига обусловлены изменениями формы и ориентацией макромолекул в потоке, величина η_∞/η_0 или $(\eta_0 - \eta_\infty)$ является характеристич. для данной системы полимер—р-ритель; при этом $[\eta]_0 - [\eta]_\infty = K[\eta]_0^2$, где K — константа, не зависящая от мол. веса, что следует из применимости ур-ния к данным по вязкости нефракционированного алфинового полиизопрена (РЖХим, 1956, 39747). Линейность зависимости $[\eta]$ от P при малых значениях P противоречит теории (Kuhn H., Kuhn W., Helv. chim. acta, 1945, **28**, 1533), согласно которой величина предельного наклона кривых зависимости вязкости от P должна быть равна нулю. Предельный тангенс угла наклона полученных зависимостей $[\eta]$ от P пропорционален $[\eta]_\infty$. Теоретич. ур-ние (РЖХим, 1956, 25867) описывает полученные данные до значений P порядка 12 000 $см^{-1}$, после чего наблюдаются отклонения от теории.

Ю. Липатов

1118. Вискозиметрия нитроцеллюлозы в бинарных смесях ацетона с другим растворителем. Буайе-Кавеноки (Comportement viscosimétrique du nitrate de cellulose dans des mélanges binaires: acétone-diluant. Boyer-Kawenoki Fanny), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 941—947 (франц.)

Изучалась зависимость от состава р-рителя характеристич. вязкости $[\eta]$ и постоянной Хаггинса k' для двух образцов нитроцеллюлозы со средними осмотич. мол. весами 39 000 и 68 500. В качестве р-рителей использовались ацетон и бинарные смеси его с водой (I), метанолом (II), изопропанолом (III), *н*-бутанолом (IV) и циклогексаном (V). Установлено, что $[\eta]$ имеет наибольшее значение в чистом ацетоне и уменьшается в бинарных смесях в следующем направлении: V и IV>III>II>I. Исключение составляют $[\eta]$ образца с $M = 39\,000$ в бинарных смесях III, IV и V, практически не отличающиеся от $[\eta]$ в чистом ацетоне. Зависимость k' от содержания второго компонента в бинарной смеси с ацетоном почти во всех случаях представляется кривой с максимумом, особенно резко выраженным в случае I.

М. Мосевицкий

1119. Исследования вязкости растворов полипептидов DL-фенилаланина. Брейтенбах, Аллингер, Кореф (Viskositätsstudien an Lösungen von DL-Phenylalaninpolypeptiden. Breitenbach J. W., Allinger K., Koref A.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 2, 269—277 (нем.)

Приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ (c — конц-ия, $г/см^3$) р-ров ряда полипептидов DL-фенилаланина (РЖХим, 1956, 75174) измерялась в нитробензоле (I), дихлоруксусной к-те (II) и бензоле (III) в интервале мол весов M от 600 до 10 000. Никакой корреляции значений M и характеристич. вязкости $[\eta]$ установить не удалось. $\eta_{уд}/c$ не зависит от c (т. е. равен $[\eta]$) в I и II и в отдельных случаях показывает сильную зависимость от c в III. Аномальный характер этой зависимости свидетельствует об особо сильной агрегации полипептидов, увеличивающейся с c. В целом же агрегация имеет место во всех случаях и при всех разбавлениях, т. е. измеренные значения $[\eta]$ соответствуют не единичным молекулам, а полимолекулярным агрегатам. Способность к агрегации существенным образом зависит от способа приготовления (и, следовательно, конфигурации цепи) полипептида; этим и объясняется полное отсутствие корреляции между M и $[\eta]$. Агрегация протекает за счет образования водородных мостиков. При стоянии р-ры стареют (изменяется степень агрегации).

С. Френкель

1120. Соотношения между вязкостью и средневесовым молекулярным весом для декстранов в области максимальных клинических размеров. Воспроизводимость метода светорассеяния. Грехэм (Viscosity — weight average molecular weight relationships for dextrans in the higher clinical size range. Reproducibility of the light scattering method. Graham Donald W.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 2, 83—87 (англ.)

Установлено соотношение между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и средневесовым мол. весом M_w (определенным методом светорассеяния) для высокомолекулярных образцов клинич. декстрана, полученного из NRRL B512 Leuconostoc mesenteroides и затем деградированного. Исследовано 17 фракций с M_w от $1{,}50\cdot10^5$ до $4{,}25\cdot10^5$ и установлено, что $[\eta] = 1{,}58\cdot10^{-3}M_w^{0{,}457}$. Воспроизводимость определения M_w методом светорассеяния составляет $\pm10\%$ среднего значения.

О. Птицын

1121. Диффузия фракции полистирола в четыреххлористом углероде. Киселева К. Г., Кизуб И. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 10, 6—11

Поляризационно-оптическим методом (Цветков В. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 701) определены коэфф. диффузии D семи фракций полистирола (мол. веса по вязкости 0,7—$0{,}045\cdot10^6$) в CCl_4. Установлена связь D с мол. весом M вида: $D = 1{,}12\cdot10^{-4}M^{-0{,}52}$. Полученная зависимость соответствует модели слабо протекаемого клубка. Определены значения $\{\eta_0 D(M[\eta])^{1/3}\}$ для исследованных фракций, определяющие отношение $R_\eta : R_D$, где R_D — радиус гидродинамически эквивалентной сферы в явлениях диффузии и R_η — радиус эквивалентной сферы в явлениях вязкости, согласно теории Дебая и Бьюка (Debye P., Bueche D., J. Chem. Phys., 1948, **16**, № 6). Полученные значения совпадают для всех фракций. Значения R_D, вычисленные из значений D, в 2,1—2,6 раза превосходят средние квадратичные радиусы модели со свободным вращением. Полученные результаты соответствуют данным, полученным для фракций полистирола в дихлорэтане (РЖХим, 1953, 241) и в толуоле (РЖХим, 1955, 13745).

Ю. Липатов

1122. О совместимости поливинилхлорида и поливинилацетата с другими высокополимерами. Алексеенко В. И., Мишустин И. У., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 257—261 (рез. англ.)

Показана возможность совмещения дивинилхлорвинилиденового каучука I с жесткими полимерами: поливинилхлоридом II и поливинилацетатом, с целью их пластификации. Приведены зависимости предела прочности и разрывного удлинения от содержания каучука в пластифицированных им полимерах. Показано, что в случае нагревания пленок II, содержащих I, происходит упрочнение совмещенных полимеров, объясняемое усилением взаимодействия между полярными группами. Авторы считают, что природа полярных групп не имеет существенного значения для совместимости. Ю. Липатов

1123. О механическом разрушении растворенных цепных молекул при столкновении суспендированных твердых тел. II. Зонтаг, Енкель (Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (II). Sountag Franz, Jenckel Ernst), Kolloid-Z., 1954, **135**, № 5, 81—91 (нем.)

Исследовано влияние различных факторов на описанный авторами ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 75175) процесс уменьшения степени полимеризации (*P*) высокомолекулярного в-ва при взбалтывании или перемешивании его р-ра с суспензией кварцевого песка. Большая часть опытов проведена с р-ром полиметилметакрилата (I) в толуоле. Скорость распада (dP/dt) растет с уменьшением конц-ии полимера и проходит через максимум при некоторой конц-ии (C^*). Расчеты по ур-ниям гидродинамических теорий вязкости показывают, что C^* примерно соответствует конц-ии, при которой свернутые в клубки макромолекулы соприкасаются между собой. C^* растет с уменьшением *P*. Существование максимума dP/dt авторы объясняют тем, что с ростом конц-ии одновременно растет вероятность рекомбинации обрывков цени. При 75° dP/dt пропорционально *P*. При 25° деструкция при больших *P* происходит быстрее вследствие электризации частиц. Энергия активации, рассчитанная по температурному коэфф. скорости распада, невелика (2—4 *ккал/моль*) и соответствует не разрыву главных валентностей, а уменьшению размера молекулярного клубка в р-ре за счет разрыва побочных связей. В «плохих» р-рителях, дающих р-ры с меньшей вязкостью, распад I вследствие малой скорости рекомбинации идет быстрее, чем в «хороших» р-рителях. Увеличение плотности р-рителя замедляет распад. Полистирол в толуоловом р-ре расщепляется в аналогичных условиях вначале быстрее, а затем медленнее, чем I. Описаны также ориентировочные опыты с полиизобутиленом и поливиниловым спиртом. И. Слоним

1124. Предпочтительная ориентация в жестком каучуке, исследованная с помощью автоматического гониометра-интегратора полярных фигур. Ньютон, Манделькерн, Робертс (Preferred orientation in stark rubber studied with an automatic integrating pole figure goniometer. Newton C. J., Mandelkern L., Roberts D. E.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 12, 1521—1522 (англ.)

С помощью указанного в заглавии прибора (Suits C. G., Gen. Electr. Rev., 1951, **54**, № 11, 32) и рентгеновского диффрактометра Гейгера исследована преимущественная ориентация в пластинке (толщина ~ 2 *мм*) жесткого каучука, выдержанной под давлением между двумя плоскими металлич. пластинами в течение 20 лет при т-рах 0°—14°. Интерпретация рентгенограмм качаний методом анализа полярных фигур (РЖХим, 1956, 30584) показала наличие двух текстурных систем с различными преимущественными ориентациями, но с общей *Z*-осью, совпадающей с осью цепной молекулы. Наличие преимущественной ориентации вдоль оси *Z* связано с одной макроскопич. особенностью резиновой пластинки: на ней видна сетка, образованная двумя последовательностями сравнительно темных параллельных линий, разделенных интервалами ~ 5 *мм* и пересекающихся под углом 65°. Как темные (линии), так и светлые (параллелограммы, заключенные между этими линиями) участки пластинки состоят из кристаллич. каучука с преимущественной ориентацией. Направление оси *Z* на полярных фигурах совпадает с направлением коротких диагоналей параллелограммов сетки. Предполагается, что по аналогии с кристаллизацией обычного каучука при растяжении в жестком каучуке могли сохраниться остаточные или «замороженные» напряжения, которые и привели к преимущественной кристаллизации. С. Френкель

1125. Исследование геля натурального шелка методом рассеяния рентгеновских лучей при малых углах. II. Краткий, Пильц (Röntgen Kleinwinkeluntersuchung an nativem Seidengel. II. Kratky O., Pilz I.), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 7, 389—395 (нем.)

Продолжено исследование двух зон, обнаруженных на рентгенограммах гелей натурального шелка (РЖХим, 1956, 74168). Установлено наличие двух видов частичек. Малые частички изотропны, их радиус 32,5 А, а радиус, рассчитанный при принятии шарообразной формы, 42 А, объем $3{,}16 \cdot 10^5$ А^3, мол. в. 278 000. Большие частички анизотропны, имеют приближенно цилиндрич. форму, радиус изотропного поперечного сечения 75 А, объем $2{,}06 \cdot 10^7$ А^3, мол. в. $18.2 \cdot 10^6$. Весовая доля этих частичек составляет 3% от общей массы. Отсюда средневесовой мол. в. 840 000. Экспериментально найденная инварианта $\widetilde{Q}_{\text{эксп}} = \int_0^\infty Ix^2dx = 282$ совпадает с вычисленной теор. по ур-нию $\widetilde{Q}_{\text{теор}} = 1{,}67 \cdot 10^2 P_0 Dap \cdot (\Delta\rho)^2 w\bar{w} = 287$ (P_0 — интегральная интенсивность первичного пучка, D — толщина препарата, $\Delta\rho$ — разность плотностей электронов между белком и р-рителем, $w\bar{w}$ — произведение объемных долей дисперсной фазы и дисперсионной среды). Обсуждая результаты, авторы отмечают следующие преимущества метода рассеяния при малых углах перед другими методами: точное определение радиуса и формы частиц, независимость определения объема и поперечного сечения и возможность контроля эксперим. данных путем теоретич. расчета. С. Гликман

1126. Определение формы гамма-глобулина методом рентгеновского рассеяния под малыми углами. Краткий, Пород, Секора, Палетта (Determination of the shape of gamma-globulin by means of the X-ray low-angle method. Kratky O., Porod G., Sekora A., Paletta B.), J. Polymer Sci. 1955, **16**, № 82, 163—175 (англ.; рез. франц., нем.)

Усовершенствованным методом, основанным на измерениях рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РЖХим, 1956, 68847), исследованы форма и размеры молекул γ-глобулина (I) человека. Измерения производились в 16%-ном водн. р-ре в присутствии и в отсутствие солей. Показано, что I состоит из цилиндрич. глобул длиной l = 230—240 А с эллиптич. сечением, оси которого равны 19 и 57 А. Объем такого цилиндра составляет $1{,}98 \cdot 10^{15}$ А^3, что дает при подстановке плотности сухого белка 1,354 *г/см*^{3} мол. вес M = 162 000. Эти результаты хорошо согласуются с данными ультрацентрифугирования, согласно которым молекулы I имеют стержневидную форму с $M = 1{,}56$—$1{,}76 \cdot 10^5$, $l = 230$ А и толщиной 44 А. С. Френкель

1127. Теплоемкости полиизобутилена в интервале 0—380°К. Фурукава, Рейлли (Heat capacity of polyisobutylene from 0° to 380°K. Fu-

rukawa George T., Reilly Martin L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 5, 285—288 (англ.)

При помощи адиабатич. калориметра проведены определения теплоемкости полиизобутилена (средний мол. вес по вязкости $1{,}35\cdot10^6$) в интервале 14—380°К. На основании температурного хода теплоемкости определена т-ра стеклования, равная 199°К. Значения теплоемкости в функции т-ры выше т-ры стеклования могут быть с точностью $\pm2\%$ представлены ур-нием $c = 0{,}844 + 3{,}03\cdot10^{-3}\,T + 2{,}24\cdot10^{-6}\,T^2$ *абс. дж/град. г.* На основании полученных данных рассчитаны значения энтальпий, энтропий и свободных энергий Гиббса при 0°—380°К. Ю. Липатов

1128. Удельная теплоемкость синтетических высокополимеров. VII. Полиэтилентерефталат. Смит, Дол (Specific heat of synthetic high polymers. VII. Polyethylene terephthalate. Smith Carl W., Dole Malcolm), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 94, 37—56 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены теплоемкости c_p полиэтилентерефталата в виде хлопьев в (I), волокна нерастянутого (II) и растянутого (III) образца охлажденного от т-ры 286° до комнатной т-ры за 3 дня (IV) и растянутого волокна, нагретого до 210° и охлажденного за 2 дня (V). Температурный ход c_p для аморфных I и II одинаков; в области т-ры стеклования T_g c_p резко возрастает, затем около 100° падает за счет кристаллизации и далее вновь возрастает. IV и V в области T_g показывают очень незначительные изменения c_p, что связано с их кристалличностью. Для III, который является некристаллич. ориентированным волокном, кристаллизация при нагревании начинается при более низких т-рах, чем для I и II. Большая часть полученных данных описывается ур-нием: $c_p = A + Bt$; даны таблицы значений A и B. Явления стеклования рассмотрены на зависимостях c_p/T от T (T — т-ра). c_p/T резко возрастает в области T_g и вновь падает после кристаллизации. Для IV и V возрастание c_p/T при T_g относительно мало, что указывает на напряженность аморфных областей в ориентированном волокне, затрудняющую возрастание подвижности цепей при T_g. Из данных по теплоемкостям вычислены значения энтальпий и оценены теплоты кристаллизации и плавления. Рассмотрен вопрос об оценке степени кристалличности и выборе необходимого для расчета значения теплоты плавления полностью кристаллич. полимера. Теплота плавления, вычисленная из данных по энтальпиям, совпадает со значением, вычисленным на основании теории Флори для понижения т-р плавления сополимеров. Степень кристалличности найдена из данных по энтальпиям в хорошем согласии с оцененной из измерений плотностей. Исследована также температурная зависимость степени кристалличности. Рассмотрено влияние свободной поверхностной энергии кристаллитов на изменение т-р плавления, и для разных т-р вычислены размеры кристаллитов и оценено изменение числа кристаллитов при повышении т-ры на один градус. См. сообщение VI, РЖХим, 1956, 36069. Ю. Липатов

1129. Механика высокополимеров. Бао Юэ-хань, Брандт (The mechanics of high polymers. Pao Yoh-Han, Brandt Werner), Appl. Mech. Revs., 1956, 9, № 6, 233—236 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв. Ю. Липатов

1130. Вязко-эластические свойства сетчатой структуры. I. Общая формулировка Ямамото (The visco-elastic properties of network structure. I. General formalism. Yamamoto Misazo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 4, 413—421 (англ.)

Формулируется статистич. теория вязко-эластических свойств аморфных высокополимерных в-в. Предполагается, что скорость деформации и изменения строения сетки настолько мала, что для определения зависимости напряжения от деформации в данный момент времени (соотношение $S - S - T$) можно применять известную статистич. теорию равновесной высокоэластич. деформации. Далее предполагается, что узлы сетки закреплены в их наиболее вероятных положениях, которые смещаются при деформации образца, и что сетка образована не только постоянными вулканизационными узлами, но и временными связями, разрыв и образование которых, происходящие непрерывно, ответственны за необратимость деформации. Вероятность разрыва цепи в единицу времени $\beta(\mathbf{h}, N)$ есть функция вектора, соединяющего концы цепи $\mathbf{h}$) и числа сегментов в ней N. Выводится дифференциальное и интегральное ур-ия движения для функции распределения цепей $F(\mathbf{h}, N, t)$. Подстановка дифференциального ур-ния в соотношение $S - S - T$ показывает, что разрыв и образование связей приводит к нелинейности в соотношении $S - S - T$. Подстановка интегрального ур-ния в выражение для свободной энергии приводит к выводу, что рассеяние энергии связано с тем же механизмом деформации. Из рассмотрения малых деформаций следует, что предложенная модель сетки феноменологически эквивалентна обобщенной модели Максвелла и $1/(\beta(\mathbf{h}, N)$ имеет смысл времени релаксации элемента модели. Т. Хазанович

1131. Динамико-механические свойства системы трибутират целлюлозы — диметилфталат. Ландел, Ферри (Dynamic mechanical properties of the system cellulose tributyrate — dimethyl phthalate. Landel Robert F., Ferry John D.), J. Phys. Chem., 2956, 60, № 3, 294—301 (англ.)

Вещественная и мнимая части комплексной податливости J' и J'' измерены в области частот 30—4500 *гц* при переходе от стеклообразного к эластич. состоянию для гелеобразующих р-ров трибутирата целлюлозы ($M\eta = 300\,000$) в диметилфталате при конц-иях 20,4; 42,6 и 57,5% и т-рах от + 25 до — 52°. Исследованные р-ры, как указывают авторы, являются частично кристалличными и, следовательно, молекулы полимера в них сшиты между собой при т-рах измерений. Данные для конц-ии 20,4% хорошо описываются методом приведения переменных, что указывает на то, что в этой системе содержание кристаллич. областей незначительно и что свойства системы определяются только аморфной фазой. Данные для 42,6%-ного р-ра описываются двумя кривыми для т-р выше и ниже —25°; вблизи — 25° наблюдаются изменения свойств системы, приписанные возможному увеличению кристалличности. Р-ры конц-ии 57,5% не описываются методом приведения из-за наличия заметных изменений структуры р-ра с т-рой. Температурная зависимость фактора приведения a_T хорошо совпадает с предложенным авторами ранее ур-нием (РЖХим, 1956, 32677). Максим. значения J' при 25° и низких частотах приближается к значениям равновесной податливости этих систем; величина модуля пропорциональна конц-ии р-ра в степени 2,8. Максимум тангенса механич. потерь с ростом конц-ии становится более размытым и сдвигается к низким частотам. Из полученных данных вычислены функции распределения времен запаздывания по ур-ниям второго приближения (РЖХим, 1956, 43405). При постоянном времени запаздывания высота функции распределения L в логарифмич. шкале уменьшается с ростом конц-ии. Авторы указывают, что форма кривой распределения определяется расположением поперечных связей между молекулами и распределением длин цепей между ними. Поэтому возрастание кристалличности понижает

высоту функции распределения, особенно при больших временах. Вычисление функций распределения времен релаксации показало, что для 20,4%-ного р-ра кривая хорошо описывается теорией Роуза, т. е. ее наклон близок к предсказываемому теорией. Для более конц. р-ров наблюдаются заметные отклонения.

Ю. Липатов

1132. Полиамиды из тетрагидрофуран-2,5-дипропионогой кислоты: влияние тетрагидрофуранового кольца, находящегося в цепи молекулы полиамида. Хатихама, Хаяси (Polyamides from tetrahydrofuran-2,5-dipropionic acid: the effects of the tetrahydrofuran ring inserted in the chain of polyamide molecule. Hachihama Yoshikazu, Hayashi Izumi), Makromolek. Chem., 1955, **17**, № 1, 43—55 (англ.; рез. нем.)

По ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 51016) синтезированы полиамиды конденсацией тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой к-ты и с полиметилендиамином $H_2N(CH_2)_nNH_2$(n=2,4,10). Определение т-р плавления показало, что они уменьшаются с ростом длины цепи диамина; при этом т-ра плавления поочередно возрастает и падает. Интервал т-р плавления лежит в пределах 145—218° для различных полиаминов. На основании рентгенографич. определения периода повторяемости авторы делают вывод, что введение в цепь фуранового кольца не изменяет жесткости цепи и что понижение т-р плавления по сравнению с полиамидами из адипиновой, себациновой и т. п. к-т обусловлено меньшей плотностью упаковки из-за наличия в цепи полиамида большого кольца. Приведены данные по растворимости полученных полиамидов; их повышенная растворимость в уксусной к-те (холодной) и горячем этаноле объяснена наличием в цепи кислородного атома. Приготовлены также сополиамиды, в которых часть групп тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой к-ты была заменена на адипиновую или азелаиновую к-ту. Определение т-р плавления сополиамидов показало, что для случая сополимеризации с адипиновой к-той на зависимости т-р плавления от молярного соотношения имеется минимум, указывающий на невозможность образования смешанных кристаллов. Из полученных сополиамидов приготовлены волокна и исследованы их физ. свойства: плотности, влагопоглощение, накрашиваемость и механич. свойства. Повышенное влагопоглощение сополиамидов по сравнению с известными полиамидами авторы объясняют меньшей их кристалличностью или наличием в цепи кислорода. Сделан вывод о возможности практич. применения полученных волокон.

Ю. Липатов

1133. Изучение холодной вытяжки полимеров. (Часть III). Квазистатическая вытяжка поликапрамида. III. Влияние тепловой обработки и температурная зависимость гетерогенности структуры полимеров. Юмото (Studies on the cold-drawing of polymers (Part III). The quasistatic drawing of polycapramide. III. The effects of heat-treatments and the temperature dependencies of the heterogeneous structure in polymers. Yumoto Hirosuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 353—360 (англ.)

Исследована холодная вытяжка волокон поликапрамида, подвергнутых термообработке при т-рах 115—250° в течение 1—250 час. в мокром и сухом состоянии. Для полученных образцов методом флотации определены плотности. На зависимостях плотности и напряжения вытяжки W_c (часть II РЖХим, 1956, 68544) от т-ры обработки наблюдается ряд сингулярных точек. В случае обработки в сухом состоянии эти точки проявляются при 60° в значении W_c и при 120—и 180° в значениях W_c и плотности. Сингулярные точки, соответствующие 120 и 180°, при обработке в мокром состоянии наблюдаются при 40—50° и 100°. Наблюдаемые сингулярные точки трактуются как т-ры переходов и связаны при 60 и 120° с микроброуновским и при 180° с макроброуновским движением. Полученные данные объясняются автором, исходя из предположения о гетерогенности структуры кристаллич. полимера и наличии в нем кристаллич., аморфных и мезоморфных областей, переходящих в сингулярных точках друг в друга. При этом при переходе аморфных областей в мезоморфные или кристаллич. наблюдается возрастание W_c при отсутствии изменений плотности, а при переходе мезоморфных областей в кристаллич. изменяется значительно только плотность. Автор считает, что при холодной вытяжке течение может иметь место только в аморфных областях, в то время как в мезоморфных возможно только незначительное скольжение молекул относительно друг друга.

Ю. Липатов.

1134. Рассеяние света тонкими пленками полимеров. II. Рассеяние полиэтилена. Кин, Стейн (The scattering of light from thin polymer films. II. Scattering from polyethylene. Keane John J., Stein Richard S.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 327—350 (англ.; рез. франц., нем.)

Проведены измерения абс. светорассеяния (СР) различных образцов полиэтилена в зависимости от угла рассеяния θ', т-ры, типа образцов и характера их обработки. Методика измерений описана в сообщении I (РЖХим, 1956, 47171). Изучение температурной зависимости СР показало, что СР значительно больше при малых θ' и уменьшается с повышением т-ры. СР зависит от природы образца и от условий его кристаллизации. Определено также общее пропускание света (мутность) образцами в зависимости от т-ры при нагревании и охлаждении образцов. Полученные результаты интерпретируются на основании теории СР аморфных тел, развитой Дебаем и Бьюком (Debye P., Bueche A. M., J. Appl. Phys., 1949, **20**, 518). Исходя из данных по величине релеевского отношения для исследованных образцов, авторы вычислили функции корреляции $\gamma(r) = \langle\eta_1\eta_2\rangle_{ср}/\overline{\eta^2}$ в зависимости от r, где η_1 и η_2 — отклонения значения диэлектрич. постоянной (ДП) среды от среднего значения ДП для двух объемов в-ва, отстоящих на расстоянии r друг от друга, и $\overline{\eta^2}$ — среднеквадратичная флюктуация ДП. Показано, что функция $\gamma(r)$ может быть хорошо представлена эмпирич. функцией вида $A\exp(-r/a)$. Параметр a является мерой размера гетерог. образований в полимере, ответственных за СР. a Может быть вычислена из экспериментально найденной функции $\gamma(r)$, из асимметрии светорассеяния и из зависимости пропускания света образцами от длины волны. Вычисление a тремя методами дало значения a = 2300—2800А. $\overline{\eta^2}$ Можно определить на основании значений a в соответствии с теорией Дебая и Бьюка из абс. измерений релеевского отношения или из измерений мутности. Определение температурной зависимости a показывает, что a остается постоянным при повышении т-ры, в то время как $\overline{\eta^2}$ уменьшается с т-рой приблизительно одинаково с изменением степени кристалличности. Таким образом, при плавлении кристаллитов средний размер рассеивающих областей остается постоянным, в то время как среднее отклонение ДП от среднего значения становится все меньше. Наблюдается качеств. согласие между изменениями a и изменениями размеров сферолитов, определенных микроскопически. Однако величина a значительно меньше размера сферолитов, хотя и больше размера индивидуального кристаллита. Изучение a в функции времени показало, что равновесное при данной т-ре значение a устанавливается в течение некоторого времени. Посту-

лируется, что a связан или с определенными частями сферолитов, т. е. с наличием внутренней периодич. структуры в сферолите, или с расстояниями между сферолитами. Не обнаружено прямой связи между степенью кристалличности, определенной из плотности, и величиной $\overline{\eta^2}$. Изучение $\overline{\eta^2}$ при нагревании и охлаждении показало эффект гистерезиса, обусловленного скоростями охлаждения из состояния расплава. Исходя из факта, что $\overline{\eta^2}$ полиметилена, кристалличного на 95%, меньше, чем для полиэтилена, авторы заключают, что ни совершенный кристалл, ни полностью аморфное в-во не дают такого интенсивного СР, как частично кристаллический полимер, характеризующийся наибольшей внутренней гетерогенностью. Предложена модель, объясняющая физ. содержание параметров a и $\overline{\eta^2}$.

Ю. Липатов

1135. Влияние пластификаторов на энергии активации некоторых диэлектриков. Кайон, Грубер (Action des plastifiants sur les énergies d'activation de certains diélectriques. Caillon Paul, Groubert Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1313—1314 (франц.)

Изучены изменения величин энергий активации, связанных с дебаевской поляризацией ΔE_D, проводимостью ΔE_C и максвелл-вагнеровской поляризацией ΔE_{M-W} на примерах поливинилхлорида поливинилацетата и полиметилметакрилата, пластифицированных трикрезилфосфатом, диоктилфталатом и бутилфталатом. Стремление ΔE_{M-W} и ΔE_C к общему значению при увеличении содержания пластификатора подтверждает предположение об одинаковой природе обоих эффектов, так как при раздвигании молекулярных цепей энергетич. барьер, обусловленный перемещением ионов от одного полюса к другому, не будет отличаться от барьера, обусловленного небольшими перемещениями ионов в межмолекулярном пространстве. Более медленное изменение ΔE_{M-W} по сравнению с ΔE_D и ΔE_C при увеличении содержания пластификатора показывает разную природу воздействия пластификатора на энергетич. барьеры, связанные с перемещением ионов в межмолекулярном пространстве, и на энергетич. барьеры, связанные с вращением диполей и перемещением молекулярных цепей.

Н. Платэ

1136. Диэлектрические свойства электротехнических изоляционных материалов в связи с различными физико-химическими факторами. Шульце (Die Repräsentanz der dielektrischen Eigenschaftswerte elektrotechnischer Isolierstoffe in ihrer Abhängigkeit von den verchiedenen physikalisch-chemischen Faktoren. Schulze W. M. H), Sczweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 5, 137—149 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается влияние различных факторов (климатич. условия, влажность образца, неоднородность его строения, наличие в нем примесей и др.) на точность и воспроизводимость диэлектрич. измерений в изоляционных материалах. Библ. 39 назв. М. Мосевицкий

1137. Электрическая прочность облученного политена. Старк, Гартон (Electric strength of irradiated polythene. Stark K. H., Garton C. G.) Nature, 1955, **176**, № 4495, 1225—1226 (англ.)

Измерена электрич. прочность облученного электронами с энергией 4 *Мэв* политена при дозах облучения 150 и 300 Mrad. Изменение электрич. прочности, вызванное облучением, оказалось сходным с изменением модуля Юнга Y, измеренным ранее (РЖХим, 1956, 43408), что противоречит теории внутренней электрич. прочности. Авторы считают, что наблюденные данные соответствуют не внутренней электрич. прочности, а ранее неизвестной форме пробоя, вызванного механич. деформацией. Под действием приложенного напряжения V образец сжимается и его равновесная толщина t, если она существует и если не достигнута внутренняя электрич. прочность, определяется ур-нием: $(\varepsilon/8\pi)(V/t)^2 = Y\ln(t/t_0)$ (1), где t_0 — начальная толщина (система единиц CGSE). Максим. значение $t/t_0 = 0{,}6$; если при этом не достигнута внутренняя прочность, дальнейший рост V приводит к пробою в крит. поле $E_y = (4\pi Y/\varepsilon)^{1/2}$. При этом видимая электрич прочность определяется ур-нием: $E_a = \exp(-E_y/2)$ (2). Указывается, что учет микроскопич. неоднородностей, зависимости Y от времени и напряжения и пластичности приведет к уменьшению Y. Сравнение E_a, вычисленного с помощью (2), с эксперим. данными дает удовлетворительное совпадение. Развитые представления объясняют быстрое изменение электрич. прочности полиизобутилена вблизи —40°С. Т. Хазанович

1138. Образование изломов при продавливании аморфных полимеров через капилляры. Торделла. (Fracture in the extrusion of amorphous polymers through capillaries. Tordella J. P.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 5, 454—458 (англ.)

При продавливании через капилляр аморфных несшитых полимеров (полиметилметакрилат, полистирол, политетрафторэтилен, найлон 66 и полиэтилен) в случаях, когда приложенное усилие превышает некоторое критическое, наблюдается возрастающая с увеличением усилия нерегулярность формы выдавленного образца. Анализ эксперим. данных приводит к выводу, что описываемое явление обусловлено изломами и разрывами, возникающими не при прохождении капилляра, а раньше, на подходах к нему, и вызванными деформациями, которые приводят вследствие больших времен релаксации к напряжениям, превышающим предел прочности. С повышением т-ры критич. усилие, как и следовало ожидать, возрастает. М. Мосевицкий

1139. Перекись метилэтилкетона как инициатор при виниловой полимеризации. Гопалан, Сантхаппа (Methyl ethyl ketone peroxide as initiator in vinyl polymerization. Gopalan M. R., Santhappa M.), Current Sci., 1956, **25**, № 4, 116—118 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата (I), стирола (II) и метилакрилата (III) в массе и в р-ре бензола (IV) или этилацетата при 65 и 70°; инициатор — перекись метилэтилкетона. Во всех случаях скорости полимеризации прямо пропорциональны, а величины, обратные мол. весам ($1/P$), обратно пропорциональны корню квадратному из конц-ии инициатора. Из полученных данных рассчитаны значения k_0/k_p^2 (первая цифра), $k'_{пер}/k_p \cdot 10^5$ и $k''_{пер}/k_p \cdot 10^3$ (70°, полимеризация в массе) для **I** 103,3, 3,0, 9,2; **II** 1085, 12, 217,4; **III** 7,563, 1,8, 76,9. При полимеризации **I** в массе (65°) соответствующие значения равны 122,7, 2,0, 7,46, а при полимеризации в р-ре **IV** (70°) 84,67, 2,0 и 2 (k_p, k_0, $k'_{пер}$ и $k''_{пер}$ соответственно константы скоростей р-ций роста, обрыва, передачи через мономер и инициатор.

А. Праведников

1140. Механизм действия передатчиков цепи и замедлителей. Брейтенбах (Wirkungsmechanismus von Kettenüberträgern und Verzögerern. Breitenbach J. W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 286—295 (нем.)

Обзор. Библ. 73 назв. А. Праведников

1141. Исследование концевых групп и элементарных процессов при радикальной полимеризации. Керн, Ахон, Шрёдер, Шульц (Endgruppenuntersuchungen und Elementarvorgänge der radikalischen Polymerisation. Kern Werner,

Achon Marco Antonio, Schröder Gerd, Schulz Rolf), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 309—316, Diskuss. 316—317 (нем.)

С помощью ИК-спектроскопии и данных хим. анализа определено строение концевых группировок, образующихся при полимеризации стирола и винилацетата в присутствии перекиси *n*-бромбензоила (I), пербромбензойной к-ты (II) и гидроперекиси *n*-бромкумола (III). При проведении полимеризации в присутствии I при 27—50° омыление полностью удаляет Br из полимера, в то время как в полимере, полученном при 98—100°, после омыления остается еще 24% Br. Полученные результаты указывают, по мнению авторов, на то, что при низких т-рах инициирование осуществляется исключительно бромбензоильными радикалами; при высоких т-рах полимеризация инициируется также и бромфенильными радикалами. Аналогичные результаты получены при применении окислительно-восстановительных систем I — Fe^{2+} и III — Fe^{2+}. В случае II полимер совершенно не содержит Br (инициирование осуществляется радикалами OH). При инициировании полимеризации системой III — Cu^{2+} (или Fe^{3+}) образуется полимер, содержащий перекисные группировки, что, по мнению авторов, связано с протеканием р-ций $ROOH + Cu^{2+} \rightarrow ROO + Cu^{+} + H^{+}$, $ROOH + Cu^{+} \rightarrow RO^{+} + Cu^{2+} + OH^{-}$; в дальнейшем радикалы ROO · реагируют или с молекулами мономера, или с полимерными радикалами. Образование полимеров, содержащих перекисные группировки, наблюдается также при полимеризации в присутствии *трет*-бутилгидроперекиси (IV) при 60°, но не имеет места при фотополимеризации в присутствии смеси IV + динитрил азодиизомасляной к-ты при 25° и λ = 3650 А (длина волны, не поглощаемая IV). Авторы считают, что внедрение перекисных группировок в полимер происходит не за счет передачи цепи через инициатор, а в результате следующих р-ций: $ROOH + CH_2 = CHX \rightarrow ROO - CH_2 - CHX \cdot + H \cdot$ или $ROOH + CH_2 = CHX \rightarrow CH_3{-}CHX \cdot + ROO$; в дальнейшем радикалы ROO · могут реагировать или с молекулами мономера, или с полимерными радикалами. А. Праведников

1142. **Константы передачи через полистирол и полиметилметакрилат и проблема разветвленности молекул. Шульц, Хенрич, Оливе** (Die Übertragungskonstanten von Polystyrol und Polymethylmethacrylat und das Problem der Molekülverzweigung. Schulz G. V., Henrici C., Olivé S.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 296—305. Diskuss. 305—309 (нем.)

Исследована полимеризация метилметакрилата (I) и стирола (II) в р-ре бензола в присутствии низкомолекулярного ($P = 30$—300) полиметилметакрилата (III) и полистирола (IV) при 40—90°; инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты (V). III и IV получены полимеризацией соответствующих мономеров в р-ре бензола (или ксилола) в присутствии V, перекиси бензоила и $SnCl_4$ при 35—145°. Добавка в систему III и IV практически не влияет на скорость полимеризации, но значительно снижает мол. вес образующегося полимера. Исходя из полученных данных, автор рассчитал константу передачи цепи через полимер C ($C = k_{пер} / k_p$, где $k_{пер}$ и k_p — константы скоростей р-ций передачи и роста цепи), которая является линейной функцией от $1/P_\alpha$, причем в случае III C возрастает, а в случае IV — уменьшается при уменьшении P_α. Результаты, полученные при полимеризации в присутствии III, авторы объясняют одновременным протеканием двух реакций: р-ции передачи цепи через концевые группы полимерных молекул и р-ции передачи через остальные группировки полимерной молекулы; константы скоростей и энергии активации этих р-ций соответственно равны: для I $k_{пер}$ (*л/моль сек*) 10 и $4{,}1 \cdot 10^{-2}$ (50°), E (*ккал/моль*) 5,4 и 6,3; для II $k_{пер}$ 13,4 и $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ (50°). В случае IV величина C зависит от условий приготовления низкомолекулярного полимера; передачу цепи через IV авторы связывают с наличием в полимере особых группировок, содержащих очень подвижный атом водорода. Сопоставлением полученных данных показано, что при полимеризации по радикальному механизму полистирол должен быть в ~10 раз более разветвлен, чем полиметилметакрилат, полученный в аналогичных условиях. А. Праведников

1143. **Влияние размера ацильной цепи на совместную полимеризацию виниловых эфиров. Уитнауэр, Уоткинс, Порт** (Effect of the size of acyl chain on copolymerization of vinyl esters. Witnauer Lee P., Watkins Nathaniel, Port William S.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 213—214 (англ.)

Из состава полимеров, полученных при совместной полимеризации винилстеарата (I) с различными мономерами (т-ра полимеризации 70°, инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты) рассчитаны константы совместной полимеризации r_1 (первая цифра) и r_2 (индекс 1 относится к мономеру I) для систем: I — винилацетат 0,73, 0,90, I — диизопропилмалеат 0, 0,0075, I — метилакрилат 0,03, 5,8, I — акрилонитрил 0,03, 4,3. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе значениями для констант r_1 и r_2, полученными при совместной полимеризации винилацетата с этими же мономерами (Lewis F. M., Mayo F. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1533; Mayo F. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1523), и сделан вывод, что длина ацильной цепи не влияет на реакционную способность мономера и образующегося из него радикала. А. Праведников

1144. **Совместная полимеризация оптически активного этилового эфира 2-метил-2-этилбутен-2-овой кислоты с винилацетатом. Такебаяси, Ито** (Copolymerization of optically active ethyl 2-methyl-2-ethyl-2-butenoate with vinyl acetate. Takebayashi Matsuji, Ito Yasumasa), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 2, 287—288 (англ.)

Для выяснения вопроса о влиянии стерич. факторов на скорость радикальной полимеризации исследована совместная полимеризация винилацетата (I) с D- и D,L-этил-2-метил-2-этил-2-бутенатом (соответственно II и III) при 60°; инициатор — перекись бензоила. Из состава полученных полимеров рассчитаны константы совместной полимеризации (индекс 1 относится к I), r_1 (первая цифра) и r_2 для систем I — II 2,2 ± 0,4; 0,1±0,1 и I—III 3,2±0,5; 0,3±0,2. Таким образом, II по отношению к винилацетатному радикалу в ~1,5 раза реакционнее, чем III. А. Праведников

1145. **Кинетика реакций полимеризации в вязких системах. Мелвилл** (Kinetics of polymerisation reactions in viscous systems. Melville H. W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 276—281, Diskuss. 281—285 (англ.)

Термопарным методом (РЖХим, 1955, 54858) исследована кинетика фотополимеризации бутилакрилата (I) и метилметакрилата (II) при 25°. Скорость полимеризации I сначала несколько увеличивается с глубиной, а затем, после достижения глубины превращения 20—25%, медленно уменьшается. Константы скоростей р-ции роста k_p 10^{-3} *л/моль сек* (первая цифра) и обрыва k_0 10^{-8} *л/моль сек* равны: при глубине превращения 1% 2,93; 4,7, 20% 0,76, 0,38; 40% 0,46, 0,15; 60% 0,26, 0,043; 70% 0,0044, 0,0073. Полная энергия активации (первая цифра), энергия активации р-ций роста и обрыва равны (*ккал/моль*): при глубине 20%

4,0, 12,8; 17,6; 40% 3,8; 12,3; 17. При полимеризации II наблюдается резкое возрастание скорости р-ции при глубине превращения ~20%, при глубине 40—60% р-ция протекает с постоянной скоростью; при большей глубине превращения скорость р-ции постепенно уменьшается. При введении в систему гликольдиметакрилата возрастание скорости и ее уменьшение наблюдаются при значительно меньших глубинах превращения, что свидетельствует, по мнению автора, о резком уменьшении как κ_0, так и κ_p при образовании в системе 3-мерной полимерной сетки. А. Праведников

1146. **Синтез разветвленных полистиролов.** Джонс Мелвилл, Робертсон (The synthesis of branched polystyrenes. Jones M. H., Melville H. W. Robertson W. G. P.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 271—278 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Р-р фотохимически бромированного на (10 вес.%) при комнатной т-ре полистирола в радиоактивном стироле освещали УФ-светом до отщепления некоторой части Br. Образующиеся полимерные радикалы и атомы Br инициируют полимеризацию стирола. При высоком содержании Br наступает желатинизация, очевидно, благодаря образованию поперечных связей при соединении разветвленных полирадикалов. Для предотвращения желатинизации применялся CCl_4 (укорочение молекулярных цепей благодаря р-ции передачи). Высокомолекулярный разветвленный полистирол отделялся от линейного переосаждением. Весовой процент разветвлений в полимере вычислялся из его радиоактивности, длина ответвлений вычислялась с учетом величины константы передачи в CCl_4 и других параметров системы. Кроме того, содержание Br в полимере определялось методом нейтронной активации. Р. Милютинская

1147. **Новый метод приготовления блок-сополимеров.** Аллен, Даунер, Хастингс, Мелвилл, Молиньюкс, Эруин (New methods of preparing block copolymers. Allen P. E. M., Downer J. M., Hastings G. M., Melville H. W. Molyneux P., Urwin J. R.), Nature, 1956, 177, № 4516, 910—912 (англ.)

Описаны три новых метода синтеза блочных сополимеров. 1. Стирол полимеризовался в массе при 50° в присутствии ди-(гидропероксиизопропил)—бензола. Полученный полимер, содержащий на концах цепей гидроперекисные группировки, растворялся в метилметакрилате и р-р эмульгировался в воде. Дальнейшая полимеризация проводилась в эмульсии при 0° посредством радикалов, образующихся при распаде полимерных гидроперекисей под действием Fe^{2+}. 2. Винилацетат полимеризовался в эмульсии под действием γ-излучения до глубины превращения 70%, после чего облучение прекращалось и в систему добавлялась эмульсия метилметакрилата. Дальнейшую полимеризацию вызывали радикалы, застрявшие в полимерных частицах. 3. Р-р смеси полистирола и полиметилметакрилата подвергался действию ультразвука; разрыв полимерных молекул и последующая рекомбинация образовавшихся полимерных радикалов приводили к образованию блочного сополимера. Выделение блочных сополимеров из смеси полимеров во всех случаях проводилось с помощью турбидиметрического титрования. А. Праведников

1148. **Роль кислорода в начальной стадии полимеризации хлористого винила** Минскер К. С., Шевляков А. С., Разуваев Г. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1082—1087

При полимеризации хлористого винила (I), чистого и с добавками инициаторов (перекиси бензоила (II) динитрила азоизомасляной к-ты, перекиси ацетилбензоила, 2,2—*азо-бис-п*-изобутилпропилнитрила, метиламин-*бис-диазо-п*-анизола и метиламин-*бис*-диазобензола), наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от кол-ва O_2, природы и конц-ии инициатора. В чистом I индукционный период значительно больше, чем в присутствии инициаторов. Во время индукционного периода иодометрически установлено образование перекисей. В случае инициированной полимеризации скорость образования перекисей пропорциональна корню квадратному из конц-ии инициатора и тем выше, чем эффективнее инициатор (в случае инициатора II в конце индукционного периода найдено 350% перекиси от первоначального кол-ва). Энергия активации суммарного процесса образования перекиси равна 15,5 *ккал/моль*. Авторы принимают, что инициатор образует комплекс с I и предлагают следующий механизм начальной стадии процесса в присутствии воздуха RR + 2M → →2RM˙ (стадия, определяющая скорость), RM˙ + O_2→ $RMO_2^{\cdot}$ ... → полиперекись (1) (RR — инициатор, M — мономер). Р-ция (1) идет до полного израсходования O_2 в системе, подавляя полимеризацию. Р. Милютинская

1149. **Кинетика эмульсионной полимеризации стирола.** Бартоломе, Герренс, Хербек, Вейц (Über die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Styrol. Bartholomé E., Gerrens H., Herbeck R., Weitz H. M.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 3, 334—346. Diskuss. 346—348 (нем.)

На примере эмульсионной полимеризации (П) стирола, с помощью специально разработанных уточненных дилатометрич. и электронномикроскопич., а также вискозиметрич. методик тщательно проверялись теоретич. выражения (Smith W. V., Ewart R. H., J. Chem. Phys., 1948, 16, 592) для суммарной скорости V р-ции П в зависимости от числа N глобул в 1 $см^3$ и конц-ии C мономера в частицах, а также для N в зависимости от конц-ии S эмульгатора и скорости ρ образования радикалов. Соотношение между кол-вами стирола и воды не влияет на V, N, C и степень П. В соответствии с теорией V пропорциональна $S^{0,6}$, $\rho^{0,4}$ и NC. После исчезновения фазы мономера П имеет 1-й порядок. Получены значения (при 45°) констант роста цепи (165 ± 13)·10^1 $см^3\ моль^{-1}\ сек^{-1}$, передачи цепи 3,6 $см^3 моль^{-1} сек^{-1}$ и распада персульфата К 4,5·10^{-7} $сек^{-1}$. Теория Смита и Эварта хорошо подтверждается для стирола до 75%-ной конверсии. А. Лебедев

1150. **Синтез полимеров с помощью γ-излучения.** Каллинан (Polymer synthesis by gamma radiation. Callinan T. D.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 5, 292—296 (англ.)

Проведена полимеризация этилена (давл. 84 $кГ/см^2$, выход полимера 12,5% при дозе 36 мега*рентген*), метилметакрилата (I), метилакрилата (II), стирола (III), метилстирола, 1-винил-2-пирролидона, акрилонитрила (IV) и совместная полимеризация IV с I, II и III и III с I и II под действием γ-излучения (источник Co^{60}) при комнатной т-ре. Приведены данные о физ.-мех. свойствах полученных полимеров, в частности отмечается, что теплостойкость большинства из них несколько выше (на 14—40°) теплостойкости обычных промышленных образцов. Показано также, что жидкие низкомолекулярные полиэфиры под действием облучения превращаются в твердые, а силиконовые масла — в эластичные в-ва. А. Праведников

1151. **Сшивание полимеров типа полиэтилена при действии излучения с большой энергией.** Окамото, Исихара (Crosslinking of polyethylene-type polymers by high-energy irradiation. Okamoto H., Isihara A.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 94, 115—122 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом стационарного состояния рассмотрена кинетика радиационного сшивания полиэтилена для следующих случаев: 1) радикалы не могут мигрировать вдоль цепи; образование поперечных связей происходит в результате взаимодействия радикала с валентно-насыщенной молекулой по схеме $RR'CH \cdot + R''R'''CH_2 \rightarrow \rightarrow RR'CH - CHR'R''' + H$; 2) радикалы могут мигрировать вдоль цепи, образование поперечных связей происходит при встрече двух полимерных радикалов. Рассмотрено также поведение радикалов, образующихся при разрыве связей С — С главной цепи. А. Праведников

1152. **Кинетика полимеризации этилена, катализируемая алкилалюминиевыми соединениями.** Натта, Пино, Фарина (Cinetica della polimerizzazione dell etilene catalizzata da composti alluminioalchilici. Natta Giulio, Pino Piero, Farina Mario), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 120—133 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Полимеризация C_2H_4 в присутствии алкилалюминиевых и алкиллитиевых соединений протекает не по цепному, а по ступенчатому механизму. Полимеризация C_2H_4 в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ при т-ре $>100°$ в алюминиевом сосуде идет в 2 стадии, которые можно суммарно представить следующим образом: 1) присоединение алкилалюминия, согласно схеме: $AlR_3 + nC_2H_4 \rightarrow \rightarrow Al(C_2H_4)_m - R(C_2H_4)_r - R(C_2H_4)_s - R$ (1) (R — алкильная группа, $m + r + s = n$), 2) распад алкилалюминия согласно схемам $AlR_1R_2C_nH_{2n+1} \rightarrow AlR_1R_2H + C_nH_{2n}$ (2*а*), $AlR_1R_2H + C_2H_4 \rightarrow AlR_1R_2C_2H_5$ (2б), $AlR_1R_2C_nH_{2n+1} + + C_2H_4 \rightarrow AlR_1R_2C_2H_5 + C_nH_{2n}$ (3). Скорость стадии (1) приблизительно пропорциональна конц-ии $CH_2{=}CH_2$ в жидкой фазе и не зависит от длины исходного алкильного радикала (вплоть до 30 членов цепи). При т-ре 100° распад алкилалюминия идет с заметной скоростью и полимеризация протекает по каталитич. механизму. Эксперим. данные по скорости р-ции и распределению по мол. весам не могут быть объяснены на основании только одного из механизмов (2) или (3). Хорошее согласие между вычисленными и эксперим. данными получается, если принять, что р-ции (2) и (3) идут одновременно. Из распределения по мол. весам продуктов р-ции вычислено соотношение между суммой скоростей р-ции (2) и (3) и р-цией (1) для каждой отдельной ступени полимеризации. Из этих данных сделана оценка соотношения между скоростями процессов (2) и (3). При давл. 600 *атм* отношение между суммой скоростей процессов (2) и (3) и скоростью (1) для каждой отдельной ступени выше, чем это же отношение для предыдущей ступени процесса. Отношение между (2) и (3) изменяется подобным образом. Из резюме автора

1153. **Катионная полимеризация оксациклобутанов. Части I, II.** Роз (Cationic polymerization of oxacyclobutanes. Parts I, II. Rose J. B.), J. Chem. Soc., 1956, March, 542—546; 546—555 (англ.)

Часть I. Изучалась катионная полимеризация оксациклобутана (I), 2-метилоксациклобутана (II) и 3,3-диметилоксациклобутана (III). В присутствии BF_3 (0,01 *моль/л*) I дает смесь кристаллич. полиэфира (ПЭ) и тетрамера (Т); с повышением т-ры р-ции доля Т возрастает; разб. I вдвое хлористым этилом несколько снижает мол. вес ПЭ и почти не влияет на долю Т; в присутствии $BF_3 \cdot 2H_2O$ скорость р-ции и мол. веса ПЭ ниже. В присутствии $BF_3 \cdot 2H_2O$ III дает смесь низкомолекулярного кристаллич. ПЭ и Т. II в присутствии BF_3 (0,01 *моль/л*) дает только высокомолекулярный аморфный ПЭ, что объясняется наличием асимметричного атома С в молекуле II и различными возможностями присоединения мономерных звеньев. ПЭ, полученные сополимеризацией I и II, аморфны.

Часть II. Изучалась кинетика полимеризации I в присутствии BF_3 при $-22°$ (р-ритель — метилхлорид) и влияние на скорость р-ции добавок воды, этанола и полимера I с конечными группами ОН. При конц-иях добавки $< 0{,}01$ *М* и конц-ии BF_3 0,1 *М* скорость полимеризации пропорциональна конц-иям I, BF_3 и добавки. Незначительная полимеризация без добавки, по мнению авторов, вызвана недостаточной осушкой реагентов. При конц-иях воды $> 0{,}01$ *М* скорость полимеризации проходит через максимум, и порядок р-ции по мономеру возрастает от 1 до 2. Мол. веса полимеров возрастают с ростом конц-ии I и падают с ростом конц-ии добавки. Предложен механизм процесса, в котором цепь распространяется через ионы оксония. Обрыв цепи осуществляется путем образования ненапряженного многочисленного иона оксония, а при больших конц-иях добавки — путем р-ции ее с ионом оксония. Найденные закономерности распространяются и на полимеризацию III. Теплоты полимеризации I и III (при $-9°$ в смеси этил- и метилхлорида), равные соответственно 19,3 и 16,1 *ккал/моль*, характеризуют напряженность оксациклобутановых колец. Т. Гриценко

1154. **Изменения молекулярных весов при деструкции высокополимеров.** Чарлсби (Molecular-weight changes in the degradation of long-chain polymers. Charlsby A.), Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1954, **A 224**, № 1156, 120—128 (англ.)

Рассмотрен вопрос о влиянии деструкции высокополимеров (разрыв цепи по закону случая) на характер распределения по мол. весам для следующих случаев: 1) исходный полимер монодисперсен; 2) исходный полимер представляет собой смесь равных кол-в двух монодисперсных фракций со степенями полимеризации $P = u$ и $2u$; 3) то же, что и 2), но $P = u$ и $4u$; 4) исходный полимер представляет собой смесь равных кол-в u монодисперсных фракций с P от 1 до u; 5) в исходном полимере распределение по закону случая. Показано, что при достаточно большой степени деструкции характер распределения для случаев 1—4 приближается к распределению по закону случая, причем исчезновение характерных особенностей исходного распределения происходит при 3—8 разрывах на исходную молекулу. А. Праведников

1155. **Влияние ультразвука на полимеризацию в растворе.** Косино, Миягава (溶液重合過程への超音波の影響について・越野雅夫, 宮川一郎), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 618—619 (япон.)

При помещении смеси 15 *г* винилацетата, 15 *г* бензола, 75 *мг* перекиси бензоила в поле ультразвука с частотой 540 *кц* (1000 *в*, 160 *ма*) выход поливинилацетата равен 68,3% (через 7 часов. при 75°). При увеличении напряжения до 1450 *в*, силы тока до 185 *ма* выход полимеризации через 4,5 часа равнялся 17,17%, а степень полимеризации увеличивалась с 1205 до 3980. В. Иоффе

1156. **Атомная радиация и полимеры.** Уолл (Atomic radiation and polymers. Wall L. A.), SPE Journal, 1956, **12**, № 3, 17—20 (англ.)

Предложена следующая схема процессов, приводящих к образованию поперечных связей в ходе облучения: $RR'CHa \rightarrow RR'CH^{\cdot} + H$; атом Н отрывает от ближайшего к радикалу $RR'CH \cdot$ углеродного атома атом водорода $R''R'''CH_2 + H \rightarrow R''R'''CH \cdot + H_2$; рекомбинация радикалов приводит к образованию поперечной связи $RR'CH \cdot + R''R'''CH \cdot \rightarrow RR'CH - CHR''R'''$. Деструкция полимеров, содержащих четвертичный углеродный атом, происходит, по мнению автора, в результате распада полимерных радикалов,

возникших при отрыве атома Н или метильной группы низкомолекулярным свободным радикалом или атомом Н, с образованием двухвалентно насыщенных молекул (одна из них содержит на конце цепи связь С—С). Деструкцию политетрафторэтилена автор объясняет тем, что в случае этого полимера невозможно протекание р-ции сшивания по рассмотренной выше схеме вследствие высокой энергии образования связи С — F (120 *ккал/моль*) и низкой энергии образования связи F — F (37 *ккал/моль*). А. Праведников

1157. О механизме образования и превращения кремнийорганических полимеров. Андрианов К. А. (Despre mecanismul de formare şi transformare a polimerilor silicoorganici. Andrianov K. A.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 1, 86—96 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 32706.

1158. Динамическое изучение образования высокополимеров. Мелвилл (Étude dynamique de la formation des hauts polymères. Melville H. W.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 23—32 (франц.)

Рассмотрен вопрос о механизме р-ции полимеризации виниловых мономеров при различных глубинах превращения (РЖХим, 1955, 54858; 1956, 29243; 1957, 1145). А. Праведников

1159. Омыление поливинилацетата гидроокисью аммония. Окамура, Ямасита (アンモニアを觸媒とするポリ醋酸ビニルの脫酢酸化反應・岡村誠三, 山下隆男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 859—860 (япон.)

Изучалась р-ция омыления поливинилацетата (I) со степенью полимеризации 2450 р-ром NH_4 OH. При увеличении молярного отношения NH_4OH : I от 0,43 до 4,35 время образовании геля (22—24°) уменьшается от 576 до 48 час. Степень полимеризации поливинилового спирта при проведении омыления при 18—21° равна 1320—1440 при молярных отношениях NH_4OH : I 3,64—9,17 и времени омыления 37—55 час. Энергия активации р-ции 7 *ккал/моль*. В. Иоффе

1160. Полимеры акролеина. Сообщение 2. Реакции и строение дисакрила. Шульц, Керн (Polymere Acroleine. 2. Mitt. Reaktionen und Konstitution des Disacryls. Schulz Rolf C., Kern Werner), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 4—8 (нем.; рез. англ.)

Изучались р-ции продукта самопроизвольной полимеризации акролеина — дисакрила (I) с реактивами на альдегиды: тиогликолевой к-той, этилмеркаптаном, тиофенолом, спиртами (в условиях, при которых образуются ацетали), гидроксиламином, фенилгидразином, гидразином, анилином, дианилиноэтаном; р-ции протекают значительно медленнее, чем у низкомолекулярных альдегидов и лишь на 65—70%; продукты р-ций растворимы в органич. р-рителях; осмотич. и вискозиметрич. измерения мол. весов указывают на их полимерную природу. Р-ция I с водн. р-ром $NaHSO_3$ дает высоковязкие р-ры, поведение которых характерно для р-ров полиэлектролитов; они реагируют с анилином и фенилгидразином и, в отличие от I, с KCN; с гидразидом полиакриловой к-ты образуется нерастворимый во всех р-рителях осадок. Предложена структурная ф-ла I, согласующаяся и с данными по ИК-спектрам (см. сообщение 1 РЖХим, 1956, 68575). В условиях, когда эфирные группы из альдегидгидрата могут расщепляться, I ведет себя как полиальдегид. Предполагается наличие и других групп в I. Т. Гриценко

1161. Стабильность пластмасс как функция их состава и их строения. Штаудингер (La stabilité des matières plastiques en fonction de leur composition et de leur structure. Staudinger H.), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 519—530 (франц.)

Рассмотрено строение мочевино-формальдегидных (I) и тиомочевино-формальдегидных смол (II). По мнению автора, I и II не обладают макромолекулярным строением и высокая вязкость р-ров этих смол объясняется наличием ассоциированных комплексов низкомолекулярных продуктов конденсации с ОН-группами. Конц. водн. р-ры LiBr и LiJ, а также Mg $(ClO_3)_2$ является р-рителями аморфных продуктов конденсации мочевины и тиомочевины в кислой среде. Криоскопич. определениями в р-ре капролактама мол. вес II найден равным 350—600, такая же величина мол. веса найдена у производных II с хлоралем. Метиловые эфиры II удалось расфракционировать на продукты с мол. весом ~370 и 480. Прочность и стабильность аминопластов автор приписывает р-ции метилольных групп низкомолекулярных I или II с ОН-группами целлюлозы, благодаря чему образуются продукты с сильно разветвленной сетчатой структурой. Л. Песин

1162. Состав циклических полиамидов, выделенных из полимера Найлон-6. Херманс (Constitution of the cyclic polyamides isolated from nylon 6 polymers. Hermans P. H.), Nature, 1956, **177**, № 4499, 126—127 (англ.)

Определялся состав кристаллич. в-в, выделенных из технич. поли-ε-капролактама (РЖХим, 1954, 34179) методом ступенчатого гидролиза 25%-ной HCl при 110° и разделением продуктов гидролиза хроматографией на бумаге. На первой стадии гидролиза возникают линейные димер, тример и тетрамер ε-капролактама, т. е. исследуемые продукты являются соответствующими циклич. олигомерами. Это согласуется с криоскопич. определением мол. веса в лактаме гексагидро-*п*-аминобензойной к-ты и ацетанилиде (РЖХим, 1956, 4056). И. Туторский

1163. Механизм присоединения гидроокиси натрия к волокнам целлюлозы. Мерсеризация. Структура водных растворов едкого натра. Сообщение 2. Шеден, Марсодон (Sur le mécanisme de fixation de la soude sur les fibres de cellulose. Mercerisation. Structure des solutions aqueuses de soude. (2ème communication). Chédin Jean, Marsaudon Andrée), Makromolek. Chem., 1956, **20**, № 1, 57—82 (франц.; рез. нем., англ.)

Приведены эксперим. данные по влиянию на целлюлозу р-ров NaOH с конц-ией, превышающей 20%, в присутствии $NaNO_3$ в качестве «3-го компонента». Подтверждено, что водн. р-ры NaOH (5—35%) состоят из сольватированной ионной пары Na^+, OH^-, причем средняя степень сольватации меняется в зависимости от конц-ии. Предложено ур-ние равновесия, показывающее, что гидрат присоединяется к целлюлозе с заменой трех молекул H_2O тремя группами ОН целлюлозы. Рассмотрены термодинамика р-ции, а также изменения кристаллич. решетки и структуры макромолекул в процессе мерсеризации. Для очень конц. р-ров (41%) выдвинута гипотеза образования «целлюлозатов» Na. Во всех исследованных случаях на одну C_6-группу может присоединиться не более 1 моля NaOH. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 75183. Н. Мотовилова

1164. Нитрование хлопкового пуха. Шерюбен (Considérations sur la nitration des coton-linters. Chérubin Gilbert), Bull. Soc., chim. France, 1954, № 2, 192—195 (франц.)

Осторожное нитрование хлопкового пуха дает возможность выявить различную реакционноспособность двух фракций целлюлозы, одна из которых представляет собой упорядоченную кристаллич. область, а другая — аморфную. При отсутствии набухания можно с помощью этой р-ции количественно опреде-

лить размер легко доступной, аморфной области.
С. Савина

1165. **Определение карбоксильных групп в окисленной целлюлозе.** Штрёле (Bestimmung der Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose. Ströle U.), Makromolek. Chem., 1956, 20, № 1, 19—36 (нем.; рез. англ.)

Содержание карбоксильных групп в оксицеллюлозе определяется посредством видоизмененных и уточненных методов с применением гидроксиламина и боргидрида Na; совпадение результатов, несмотря на различный характер р-ций (конденсация и восстановление) и различные значения pH среды, служит доказательством определения истинного содержания карбоксильных групп. Точность методов: 0,01 ммоль CO на 1 *г*. Исследованы продукты окисления целлюлозы посредством солей иодной и бромноватистой к-т, а также NO_2. В первом случае $\sim 85\%$ израсходованного на окисление кислорода определяется в виде карбоксильных групп; во втором случае 68% приходится на долю карбоксильных и $\sim 18\%$ на долю карбонильных групп.
Н. Мотовилова

1166. **К вопросу об ароматических виниловых эфирах.** Хопф, Люсси (Zur Kenntnis der aromatischen Vinylester. Hopff Heinrich, Lüssi Heinz), Makromolek. Chem., 1956, 18-19, 227—238 (нем.; рез. франц.)

Из ароматич. и гетероциклич. карбоновых к-т и C_2H_2 под давлением в присутствии катализатора ZnO синтезированы монозамещенные виниловые эфиры (указаны: т-ра р-ции, выход в %, т. кип., т. пл. и в скобках давление в *мм* рт. ст.) следующих к-т: *n*-диметиламинобензойной 235, 33,130—140 (0,1), 68,5—69,5; *о*-фтальимидобензойной 230,40, —, 107,5—109; *n*-фтальимидобензойной 235,71, —, 170; *n*-нитробензойной, —, —, 102—104 (0,5), 74,5—75,5; фуран-2-карбоновой 230,59 70—73 (10), —; тиофен-2-карбоновой 230, 67, 84—87 (10), —; никотиновой 235, 15, 105—108 (12), —; изофталевой 245,13, —, 146—147,5; терефталевой 250, —, 194—195,5. В аналогичных условиях синтезированы дизамещенные эфиры (указаны т. кип. и т. пл.): дивинилизофталат (I) 120—125 (0,1) 59—60; метилвинилтерефталат 100 (0,04), 61,5—62; дивинилтерефталат 110—120 (0,05), 83—84; вследствие склонности к полимеризации выход дивиниловых эфиров занижен. Способность к набуханию сополимеров I с метилметакрилатом с повышением содержания I уменьшается, т. е. I способствует образованию сетчатых сополимеров.
И. Туторский

1167. **Электрообменные полимеры. V. Гидрохинонформальдегидные полимеры.** Верпланк, Кассиди (Electron exchange polymers V. Hydroquinone formaldehyde polymers. Verplanck Vincent, Cassidy Harold G. J. Polymer Sci., 1956, 19, № 92, 307—310 (англ.; рез. нем., франц.)

Гидрохинонформальдегидные смолы (получены конденсацией соответствующих реагентов в присутствии катализаторов кислотного или основного характера) неустойчивы к действию окислителей ($KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$) и щелочей. К действию окислителей (J в KJ при pH 8) неустойчивы также смолы, полученные обработкой промышленных образцов сульфированных фенолформальдегидных смол и 7,6-фенолформальдегидных смол новолачного типа солью Ферми или диазотированной сульфаниловой к-той с последующим восстановлением гидросульфитом Na (при такого рода обработке в полимере образуются катехиновые или гидрохиноновые группировки). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 51005.
А. Праведников

1168. **Полимеризация, инициированная полирадикалом. 1. Получение полимера с основной полиметилакрилатной цепью и полистирольными разветвлениями.** Саэгуса, Нодзаки, Ода (ポリラジカルによる重合反應. 第1報. 幹がポリアクリル酸エステルで枝がポリスチロールである高分子化合物の合成・三枝武夫，野崎正士，小田良平），工業化學雜誌，Kōgё kагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 3, 243—245 (япон.)

Полиметилакрилат и PCl_5 в мол. отношении 1 : 1 растворяют в C_6H_6, кипятят 9—12 час. при 82—95° и выливают в эфир; получают полимер, в котором 25% $COOCH_3$-групп заменены группами COCl. 42 *г* этого полимера растворяют в 60 *г* гидроперекиси *трет*-бутила (т. кип. 52/47 *мм*), прибавляют р-р 1,2 *г* NaOH в 8 *мл* CH_3OH и смесь перемешивают 2 часа; продукт р-ции коагулируют выливанием в эфир. 0,47—2,3 *г* такого частично переэтерифицированного полимера применяют в качестве катализатора при полимеризации 15 *мл* мономерного стирола в 2,5 *мл* CH_3OH (70°, 4 часа) в запаянной трубке. В-во превращается в гель в течение 1—3 часов.
Г. Колесников

1169. **Винилацетат. VI. Влияние диспергирующих агентов на шариковую полимеризацию винилацетата.** Такигава, **VII. Средняя степень полимеризации частично омыленного поливинилацетата.** Такигава, Гото. **VIII. Влияние карбонильных соединений на шариковую полимеризацию винилацетата.** Такигава (酢酸ビニルエステルに關する研究. 酢酸ビニル粒狀重合に於て種々な分散劑の及ぼす効果に關する研究. 瀧川敏. VII. ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物の平均重合度について. 瀧川敏，後藤健. 第8報 酢ビ粒狀重合に於けるカルボニル體添加の影響. 瀧川敏），工業化學雜誌，Kōgё kагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 5, 356—358; № 6, 458—459; № 8, 632—634 (япон.)

VI. Изучалось влияние NaCl (I) на шариковую полимеризацию винилацетата (II). Установлено, что при добавлении I уменьшается растворимость II и диспергирующих в-в. При увеличении конц-ии I наблюдается повышение уд. веса и вязкости дисперсионного р-ра и стабильность суспензии подчиняется закону Стокса. При проведении полимеризации II при вес. соотношении, I и H_2O, равном 1:1, максим. конц-ия I была 10%. Установлено, что поверхностное натяжение, равное <11 *дин/см*^{2}, при 60° способствует завершению полимеризации. Рассматривается диспергирующее влияние желатины.

VII. Изучалась средняя степень полимеризации частичного омыленного поливинилацетата (I). Степень полимеризации неомыленного I составляла 800, 1700 и 2800. Установлена зависимость между средней степенью полимеризации $[\eta]$ и степенью омыления (A). У полностью омыленного I ($P_{100\%}$) эта величина $\lg P_{100\%} = 1.613 \lg([\eta] 10^4/8,87) - \lg[0,011 A/(0,021 A - 1)]$.

VIII. Изучалось влияние ацетона, ацетальдегида (I), кротонового альдегида (II) и CH_3COOH на шариковую полимеризацию винилацетата. Найдено, что I является переносчиком цепи, а II — ингибитором р-ции.
В. Иоффе

1170. **Эмульсионная полимеризация винилацетата. VI. Эмульсионная полимеризация винилацетата в присутствии эмульгатора катионного типа.** Мотояма, Окамура. **VII. Эмульсионная полимеризация винилацетата при применении водорастворимых полимеров в качестве защитных коллоидов.** Ямамото, Мотояма, Окамура (乳化劑共存下の酢酸ビニルの乳化重合. VI. カチオン型乳化劑による酢酸ビニルの乳化重合. VII. 本山卓彦，岡村 三. VII. 水溶性高分子化合物を保護コロイドとする酢酸ビニルの乳化重合. 本山卓彦，山本昭二，岡村誠三），高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, 10, № 95, 103—108; 108—116 (япон.)

Сообщение IV. При изучении эмульсионной полимеризации винилацетата, проводившейся в присутствии хлористого додецилпиридиния (I), хлористого додецилпиколиния (II) и четвертичных аммониевых солей, напр., бромистого триметиламмония (III), установлено, что применение I и II не ведет к образованию устойчивой эмульсии поливинилацетата. Устойчивые эмульсия получены при применении III в качестве эмульгатора катионного типа.

Сообщение VII. Изучалась скорость эмульсионной полимеризации (ЭП), а также устойчивость образующихся эмульсий при ЭП винилацетата в присутствии водорастворимых высокомолекулярных защитных коллоидов (ЗК). В качестве ЗК применяли 9 различных синтетич. полимеров: поливиниловый спирт и его производные, полиакриловую к-ту, сополимеры малеинового ангидрида, поливиниламин и 12 различных природных полимеров: альгиновокислый натрий, казеин, аравийскую камедь и др. Результаты опытов приведены в таблицах. Сообщение V см. Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1951, 8, 329. В. Иоффе

1171. Некоторые успехи химии целлюлозы в Америке. Продолжение и окончание. М а р к (Einige Fortschritte in der Chemie der Zellulose in Amerika. Fortsetzung und Schluss. M a r k H.), Holz, 1953, **66**, № 9, 5—7 (нем.)

Окончание обзора (разделы 3 и 4) опубликованных работ по химии целлюлозы (Ц) (см. РЖХим, 1954, 25283). В 3 разделе приведены результаты исследований надмолекулярной структуры природной и регенерированной Ц. В 4 разделе приведены работы по исследованию ксантогенатов Ц, продуктов окисления Ц йодной к-той, сложных эфиров Ц и гидрофобизованных волокон Ц. И. Лишанский

1172. Исследование альдегидов, содержащихся в желатинах. Сообщение 4. Л а н д у ч ч и, П у р а д ь е, Д ю р а н т (Recherche sur les aldéhydes existant dans les gélatines (4-e mémoire). L a n d u c c i Jean-Marc, P o u r a d i e r J a c q u e s, D u r a n t e M o n i q u e, m-m e), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 857—865 (франц.)

Дальнейшее изучение названного вопроса привело авторов к изменению высказанных ими ранее положений об имеющихся в желатине альдегидах (см. сообщение 3, РЖХим, 1955, 5750). Методом хроматографич. разделения выяснено, что при р-ции тиобарбитуровой к-ты (I) с альдегидами (вернее редуктонами) в желатине образуются не три, а не менее пяти окрашенных соединений с максимумами поглощения при 390, 455, 495, 535 и 555 $м\mu$. Эти соединения не обязаны соответствовать пяти различным альдегидам, так как было показано, что при упаривании в-ва с максимумом поглощения 390 $м\mu$ образуются в-ва с максимумами поглощения 455 и 535 $м\mu$. Так как упаривание производилось в присутствии избытка свободной I, то можно предположить, что происходили вторичные р-ции конденсации с участием I. Спектры поглощения синтетически полученных производных альдегидов и редуктонов с I различались в зависимости от природы редуктона, от времени и т-ры р-ции, кол-ва реагентов и даже иногда от т-ры р-ра при измерении спектра. Все же кол-во полос поглощения ограничено и равно шести с максимумами поглощения 390, 455, 495, 535, 555 и 635 $м\mu$, причем максимум почти не зависит от природы редуктона. Высказана рабочая гипотеза, что все получаемые производные редуктонов можно разбить на 6 типов, имеющих каждый свою характерную полосу поглощения. В основе типа А (максимум поглощения 390 $м\mu$) лежит структура (II), в основе типа В (максимум поглощения 455$м\mu$) структура (III) с системой сопряженных двойных связей. Типы С (495 $м\mu$) и Е (635 $м\mu$) являются

```
NH—CO—C=CHCH2OH          N=C(OH)—C   CH—CH2
|       |                |        |     |
CS—NH—CO     II          CS——————N=C    H—O
                                  III   O—H
```

производными В, а D (535 $M\mu$) производным А, образующимся присоединением еще одного остатка I ко второй карбонильной группе (напр. в глиоксале). Следовательно: 1) полоса поглощения при 390 $м\mu$ не характеризует CH_2O, а свойственна всем альдегидам (за исключением случаев с образованием сопряженных цепей); 2) полоса поглощения 535 $м\mu$ не характеризует структуру редуктона R—CHOH—COCHO, так как может быть вызвана также группой R—COCHO; 3) вновь найденная полоса поглощения при 635 $м\mu$ характеризует триозоредуктоновую группировку. С точки зрения высказанной гипотезы разобрана кинетика р-ции I с желатиной и подтвержден высказанный ранее вывод о том, что найденные энергии активации соответствуют обратимой связи редуктон-желатина и не связаны с разрывом пептидной связи. Авторы считают, что в желатине должно находиться не менее одного α-оксиальдегида, одного α-диальдегида и одного α-кетоальдегида. Присутствие CH_2O не обязательно, а триозоредуктона мало вероятно. Е. Каверзнева

1173 Д. Изучение молекулярной структуры синтетических полиамидных волокон по тепловым эффектам смачивания и растворения. Ф а й н б е р г Э. З. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

1174 Д. Исследование совместной поликонденсации бензола и галоидопроизводных бензола с дихлорэтаном. С у п р у н А. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т элементоорган. соединений АН СССР, М., 1956

1175 Д. Некоторые вопросы химии альгиновых кислот. Е в т у ш е н к о В. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т высокомолекул. соединений АН СССР, Л., 1956

См. также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина и синтетич. полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Физ. св-ва высокополимеров 555, 556. Кинетика и механизм полимеризации 783. Синтезы высокомол. в-в 857—859.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

1176. Современные направления в аналитической химии. Г х о ш (Modern trends of analytical methods of chemical analysis. G h o s h A. N.), Eastern Metals Rev., 1956, **9**, № 1, 83—85 (англ.)

Изложены пути развития аналитич. химии в связи с развитием учения о свойствах в-ва. Отмечается тенденция замены хим. методов анализа физ.-хим. методами. Н. Чудинова

1177. Новые методы в химическом анализе. I, II. М у т о (新しい化學分析法.その1～2,武藤義一), 電氣化學, Дэнки кагагу, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954,

22, № 7, 385—390; № 8, 433—439 (япон.; рез. англ.)

I. Обзор. Библ. 50 назв. *II*. Обзор. Библ. 63 назв. Ф. С.

1178. **Новые методы анализа и организации работы в аналитической лаборатории в металлургии.** **Е н ц ш** (Neue Arbeitsverfahren und Arbeitsorganisation im analytischen Laboratorium der NE-Metallurgie. J e n t z s c h D i e t r i c h), Chem. Technik, 1956, 8, № 2, 74—77 (нем.)

Формулируются задачи аналитич. лаборатории в металлурги. Подчеркивается большое значение физ.-хим. методов объективной индикации конца титрования и значительные преимущества автоматич. титраторов. В связи с введением новых методов подчеркивается необходимость изменения структуры аналитич. лаборатории и рекомендуется введение экстракционной, ионообменной, колориметрической, полярографической, потенциометрической и спектрографической групп. Н. Полянский

1179. **Капельный анализ.** **Ц и Д э - я о** (點滴分析概況介紹. 漆德瑤), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 334—340 (кит.) Обзор. Библ. 40 назв. А. Бусев

1180. **Анализ — ключ к химии.** **Р о д ж е р с** (Analysis — the key to chemistry. R o g e r s L o c k h a r t B.), Sci. Counselor, 1956, 19, № 1, 2—4, 26 (англ.)

Популярная статья, посвященная использованию колориметрич., полярографич., спектрофотометрич. и хроматографич. методов для обучения основным принципам химии. Н. Полянский

1181. **Применение тиосолей в анализе. IV. Новая схема качественного анализа. Часть B. Нерастворимые вещества в качественном анализе.** **С а л а р и я** (The application of thiosalts in analysis. IV. A new scheme of qualitative analysis. Part B. Insoluble substances in qualitative analysis. S a l a r i a G. B. S.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 2, 97—99 (англ.; рез. нем., франц.)

Остаток от кислотной обработки смеси обычных элементов ранее описанным способом (Часть IV A РЖХим, 1956, 68594) может содержать $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, безводн. $Cr_2(SO_4)_3$, $AgCl$, CaF_2, фиолетовую модификацию $CrCl_3$, прокаленные Al_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, Sb_2O_4 и SiO_2, комплексные ферро- и феррицианиды и фосфат олова. Этот остаток обрабатывают насыщ. CH_3COONH_4 и в полученном р-ре определяют Pb. Нерастворившийся остаток кипятят с 4 н. NaOH, фильтруют, концентрируют фильтрат до небольшого объема и упаривают досуха с царской водкой с целью дегидратации кремневой к-ты и разложения цианидов. Сухой остаток растворяют в 2 н. HCl, фильтруют и к фильтрату добавляют избыток Na_2S. В осадке испытывают на Al, Cr и Fe, в фильтрате — на Sb. Остаток после обработки 4 н. NaOH экстрагируют холодной разб. HCl и в р-ре открывают Cu, Fe и Cr. Нерастворившийся остаток обрабатывают разб. NH_4OH и в фильтрате делают пробу на Ag. В случае положительной пробы на Ag на исходную смесь действуют Zn и H_2SO_4 и открывают анионы Cl^-, Br^-, J^-, CN^- и SCN^-. Остаток от аммиачной обработки сплавляют с NaOH, Na_2CO_3 и (при наличии окраски) KNO_3. Плав выщелачивают водой и в р-ре испытывают на фосфаты, фториды, сульфаты и силикаты, а также на Al, Cr, Sb и Sn. Нерастворившийся остаток кипятят с CH_3COOH и в р-ре открывают Ba, Ca и Sr. Пробу на сульфиды делают в остатке после кипячения исходной смеси с насыщ. Na_2CO_3. В карбонатном экстракте открывают ионы $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$. Н. Полянский

1182. **Синтез комплексометрических индикаторов типа эриохрома.** **Б а л о г** (Sinteza unor indicatori complexometrici de tip eriocrom. B a l o g h A.), Rev. chim., 1956, 7, № 5, 275—278 (рум.; рез., русс., нем.)

Азокраситель эриохром черный T (I) (5-нитро-2-окси-α-нафталиназо-β-нафтол-4-сульфокислота) применяют в качестве индикатора при прямом и косвенном объемном определении ряда катионов и анионов (Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.). I образует с металлами комплексы, в которых металл легко замещается комплексоном III, что позволяет определить ряд катионов и анионов (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$). С изменением pH синий цвет I переходит в красный (при pH 6,3) или в оранжевый (при pH 11,5). Исходным в-вом для синтеза I служит β-нафтол, который нитрозируют $NaNO_2$ в кислой среде (H_2SO_4) с получением α-нитрозо-β-нафтола (II) (выход 98%). II сульфируют $NaHSO_3$ и, не отделяя образовавшуюся 1-нитрозо-β-нафтол-4-сульфокислоту (III) (выход 84%), восстанавливают присутствующим в р-ре $NaHSO_3$ при подкислении (H_2SO_4) р-ра. Полученную 1-амино-β-нафтол-4-сульфокислоту (IV) нитруют смесью конц. HNO_3 с олеумом или CH_3COOH. Во избежание образования продуктов окисления к 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 5 *мл* IV и при перемешивании и охлаждении (30 мин.) прибавляют смесь 2 *г* 65%-ной HNO_3 и 4 *мл* лед. CH_3COOH. При дальнейшем перемешивании (30 мин.) осаждаются 2 изомера нитропроизводных: 1-амино-β-нафтол-5-нитросульфокислота (V) и 1-амино-β-нафтол-8-нитросульфокислота (VI), из которых V пригодна для синтеза индикатора. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом, он растворим в воде, водн. спирте и щелочах, из которых высаживается разб. H_2SO_4. Разделение изомеров рекомендуется производить в последней фазе синтеза. Из смеси изомеров V и VI получают Zn-соль (VII). которая с $Zn(NO_2)_2$ дает Zn-соль (VIII) диазооксипроизводных — устойчивое кристаллич. в-во. VIII очищают переосаждением с CH_3COONa из водн. р-ра. Р-цию сочетания VIII с I осуществляют в щел. среде. Сочетание происходит в орто-положении по отношению к OH-группе нафтола. К р-ру 2 *г* VIII в 3 *мл* воды прибавляют при перемешивании 1 *г* I (р-р в 3 *мл* 25%-ного KOH). Через 20 мин. смесь нагревают при 35° 1 час, затем повышают т-ру до 80°. Полученный красновато-фиолетовый осадок является смесью двух азокрасителей. Его отфильтровывают и переосаждают из водн. р-ра при помощи CH_3COONa. Изомеры разделяют хроматографич. методом с применением Al_2O_3 в качестве инертного адсорбента. Первая фракция, вымываемая из колонки 60%-ным спиртом, является красителем красно-коричневого цвета (не реагирует с катионами) и состоит из продуктов окисления и разложения, загрязняющих основное в-во. Вторая фракция, полученная также при вымывании 60%-ным спиртом, черно-фиолетового цвета, является красителем, слабо реагирующим с катионами. Затем производят вымывание 10%-ным р-ром Na_2HPO_4, из которого при помощи CH_3COONa высаживают I сине-фиолетового цвета, являющийся чувствительным комплексометрич. индикатором. Выход I по отношению к исходному VIII составляет всего 15%. Ввиду сложности синтеза I и его низкого выхода рекомендуется применение другого индикатора той же группы, изготовление которого значительно проще. Изменением условий нитрования можно ориентировать группу NO_2 только в положение 6. В качестве исходного в-ва применяют IV, которое диазотируют $NaNO_2$ в присутствии катализатора ($CuSO_4$) или в среде CH_3COOH без катализатора. Полученная диазооксисульфокислота (IX) представляет собой очень устойчивое в-во желтого цвета. Выход 95%. IX нитруется HNO_3 при —5° в присутствии олеума (5% свободной SO_3) с образованием 6-нитро-β-нафтолдиазо-4-сульфокислоты (X) (в-во желтого цвета, хорошо растворимое в воде, выход 90%). Р-ция сочетания X с I осущест-

вляется по вышеописанному методу. Полученный азокраситель осаждают CH_3COONa и промывают 94%-ным спиртом. Выход 77% (по отношению к **IX**). Описанным способом синтезирован индикатор, имеющий фиолетовую окраску в водн. р-ре, синюю в спиртовом, очень чувствительный и пригодный для замены **I** (точка перехода при pH 9—10). Б. Маноле

1183. Аналитическое применение полифосфорных кислот вместо комплексона. III. Янкович (Analytische Verwendung der Polyphosphorsäuren anstatt Trilon B. Jankovits L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **8**, № 4, 355—372 (нем.; рез. русс., англ.)

Полифосфорные к-ты (ПК) благодаря их способности к циклообразованию могут давать достаточно прочные комплексы с катионами металлов, напр. Ca и Mg. Из всех ПК наибольшую комплексообразующую способность (КС), измеряемую кол-вом Ca, которое связывает 1 моль ПК, имеет гексаметафосфорная к-та. Однако в результате кипячения в течение 2 час. КС всех ПК, кроме триполифосфорной к-ты (**I**), вследствие их гидролиза резко убывает. **I** наименее склонна к гидролизу и потому пригодна для приготовления рабочих р-ров. Для полного использования КС **I** ее конц-ия в рабочих р-рах не должна превышать 0,01 *мол/л*. КС зависит также и от pH р-ра, достигая максимума при pH 10,4—11,0. В более щел. средах КС **I** незначительно уменьшается. Длительное нагревание р-ра **I** в воде, боратном буферном р-ре с pH 10 или 0,001 н. NaOH при 85° приводит к уменьшению КС **I**, причем наиболее слабо этот эффект проявляется для р-ра **I** в 0,001 *M* NaOH. При комнатной т-ре титр 0,01 *M* р-ра **I** в 0,01 н. NaOH в течение 10—15 дней практически не изменяется. Следовательно, титрование р-рами **I** правильнее выполнять при комнатной т-ре, а не при нагревании. Для определения Mg, анализируемый р-р, забуференный аммонийной смесью, титруют по эриохром черному Т 0,01 н. р-ром **I** в воде, 0,01 н. NaOH или боратном буферном р-ре с pH 10. Во всех случаях установлены небольшие положительные ошибки определения, которые автор объясняет присутствием примесей в **I**. Реактив готовят сплавлением стехиометрич. кол-в $(NaPO_3)_6$ и $Na_4P_2O_7$. Н. Полянский

1184. Аналитическое применение ауринтрикарбоновой кислоты. Молот Л. А., Кульберг Л. М., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 198—204 (рез. англ.)

Доказано наличие не хиноидной, а ионоидной структуры и положительного заряда у лаков алюминона (**I**) с 3-валентными металлами. Уточнен метод определения Al с **I**. Определение ведут при pH 4,4 в среде бифталатного буфера с выдержкой после сливания р-ров (5—10 мин.). Стабилизатором служат гуммиарабик или крахмал. Возможно определение Al^{3+} и Fe^{3+} с **I** при совместном присутствии. Пользуясь буферными р-рами с интервалом pH 4,0—5,5 или ниже (максим. чувствительность р-ции при pH 3,78) и стабилизатором гуммиарабиком, можно определить 0,5—40γ Fe^{3+} в 3 *мл* р-ра. Al^{3+} определяют при pH 4,4 после восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} Cd-редуктором (Кульберг Л. М., Чугреева Н. В., Молот Л. А., Цемент, 1952, 6, 21). В интервале конц-ий 10—60 γ оптич. плотность р-ров Ga-лаков **I** подчиняется закону Бера. Определение ведут при pH 4,7 через 5 мин. после сливания р-ров. При pH 5 метод более точен, но его чувствительность ниже. В присутствии Zn^{2+} (25—30 *мг*) добавляют *изо*-C_3H_7OH (1/3 общего объема жидкости) и определяют Ga при pH 4,6—5,18. В. Коробкин

1185. Спектрофотометрическое изучение некоторых фторорганических соединений. Кингдон, Меллон (Absorptiometric study of certain organic fluorine compounds. Kingdon Frederick, Mellon M. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 860—864 (англ.)

Качественно исследовано отношение ионов ряда металлов к фторированным 1,3-дионам: теноил-, фуроил- и пирроилтрифторацетону (4,4,4-трифтор-1-(R)-1,3-бутандион, где R = 2-тенил (**I**), 2-фурил (**II**) и 2-пиррил (**III**), теноил- и фуроилперфторбутирилметану (4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(R)-1,3-гександион, где R = 2-тенил (**IV**) или 2-фурил (**V**), а также к $CF_3COCH_2COCH_3$ (**VI**) и $CF_3COCH_2COCF_3$ (**VII**). **I**, **II** и **IV—VII** являются сходными по свойствам реагентами; они дают белые осадки с ZrO^{2+} и Th^{4+}, синее окрашивание с Cu^{2+}, желтое — с Mn^{2+} и UO_2^{2+}, желто-оранжевое — с Tl^{1+}, зеленое — с Ni^{2+}, красное с Fe^{3+}; Cr^{3+} и Co^{2+} дают красное окрашивание с **IV**, Ce^{4+} — с **IV** и **V**; Os^{3+} и Ru^{3+} дают красное или коричневое окрашивание с **I**. Комплексы Be^{2+} с **I** и **VII** обладают значительной экстинкцией в УФ-области (380 *мμ*). Комплексы Fe^{3+} с **I**, **II**, **IV** и **V** обладают сходными спектрами поглощения; разработан метод колич. определения Fe^{3+} с помощью **I**. Метод: пробу в виде хлорида или нитрата, но не сульфата, содержащую от 0,05 до 0,35 *мг* Fe^{3+} в 5 *мл*, доводят до pH 1,9±0,1 и прибавляют 1 *мл* 0,06 *M* р-ра **I** в спирте; после коагуляции осадка (~5—10 мин.) вводят 10 *мл* 2-пропанола для растворения осадка, разводят водой до 25 *мл*, измеряют экстинкцию при 502 *мμ* и сравнивают ее с данными калибровочной кривой. Экстинкция комплекса подчиняется закону Бера, окраска комплекса устойчива, но чувствительность метода сравнительно мала и многие ионы мешают определению. Галоидоацетоны CF_3COCH_3 (**VIII**), $CH_2BrCOCH_3$ (**IX**), $CH_2ClCOCH_3$ (**X**) и $CH_2ClCOCH_2Cl$ (**XI**) не могут быть определены большинством методов, известных для определения ацетона (**XIII**); применим метод, основанный на р-ции с 2,4-динитрофенилгидразином с последующим извлечением образующихся 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) действием CCl_4 и определением экстинкции р-ра в УФ-области. Приведены спектры поглощения ДНФГ, образуемых **VIII—XII** и $CH_2OHCOCH_3$ (**XIII**) и $CH_2OHCOCH_2OH$ (**XIV**). Максимумы поглощения (в *мμ*) и молярное поглощение для ДНФГ следующих в-в: **VIII** 327 и 7000, **IX** 344 и 11 700, **X** 340—344 и 8800, **XI** 337 и 10 700, **XII** 345—350 и 13 000, **XIII** 307 и 7500, **XIV** 297 и 10 700; их поглощение приблизительно соответствует закону Бера. И. Рысс

1186. О цветной реакции на фенолы с хлорным железом. Кузнецов В. И., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7 (10), 174—193

Изучены особенности р-ций фенолов (Ф) с $FeCl_3$. Установлено, что окраска образующихся феррикомплексов Ф вызвана хромофорным действием Fe в состоянии Fe^{3+}—O и не отличается от окраски органич. соединений, содержащих другие хромофоры. Интенсивность возникающей окраски зависит от влияния ионного состояния комплекса (включая и внутримолекулярное ионное состояние), pH, природы заместителей в молекуле Ф, т-ры и других факторов, оказывающих аналогичное влияние на окраску органич. соединений. Подкисление и введение в молекулы неокрашенных Ф электронодонорных заместителей (OH, OCH₃) вызывает изменение окраски от красной через фиолетовую к синей. Подщелачивание и введение в Ф электроноакцепторных заместителей (NO_2, SO_3H) оказывает обратное влияние. Б. Товбин

1187. Влияние характера освещения на определение границы перехода окраски кислотно-основных индикаторов. Киносита, Коикэ, Киносита, Мурамацу (酸鹽基指示薬の變色點の識別に對する各種の照明の影響について・木下彌兵衛,小池久,木下登喜子,村松正美),名古屋市立大學薬學部紀要,

Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1954, № 2, 18—27 (япон.)

Изучено влияние солнечного света в ясную, облачную и дождливую погоду и света флуоресцентной и электрич. ламп на определение границы перехода окраски наиболее широко применяемых кислотно-основных индикаторов. Ф. Судаков

1188. **Метод экстракционного извлечения ионов металлов. Г у И-д у н** (金屬離子的液相萃取分離法・顧翼東)，化學世界，Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 404—410 (кит.) Обзор. Библ. 54 назв. А. Бусев

1189. **Изучение экстракции комплексов металлов. XVI. Изучение методом распределения комплексообразования U (6+) с салициловой и метоксибензойной кислотами. Х ё к- Б е р н с т р ё м** (Studies on the extraction of metal complexes. XVI. Distribution studies on the complex formation of U(VI) with salicylic acid and methoxybenzoic acid. H ö k-B e r n s t r ö m B r i t a), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 163—173 (англ.)

Комплексообразование между UO_2^{2+} и салициловой (H_2A) или метоксибензойной (HB) к-тами изучалось методом распределения между 0,1 *M* водн. р-ром $NaClO_4$ и р-рами соответствующих органич. к-т в гексоне. При конц-ии $H_2A > 10^{-2}$ *M* и полной конц-ии U 10^{-4} *M* гидролиз UO_2^{2+} не имеет места. Многоядерные комплексы при этих конц-иях взаимодействующих в-в также не образуются. Если же полные конц-ии H_2A и U составляют соответственно 0,1 и 10^{-3} *M*, то при pH > 3,5 уже возможно образование многоядерных комплексов. H_2A образует в водн. и органич. фазе комплексы типа $UO_2(H_2A)_x(H^+)_{-y}$ (обозначения комплексов см. РЖХим, 1956, 29274). В органич. слое образуются комплексы с $x = 2$, $y = 2$ и $x = 3$, $y = 2$, для которых автор предлагает изомерные ф-лы $UO_2(HA)_2$ и $UO_2A \cdot H_2A$; $UO_2(HA)_2 \cdot H_2A$ и $UO_2A \cdot 2H_2A$. В водн. фазе образуются комплексы с $x = 1$, $y = 1$ и $x = 1$; $y = 2$. Вероятный состав этих комплексов выражается ф-лами $UO_2(HA)^+$ и $UO_2(HA)(OH)$. Константы равновесия этих комплексов соответственно равны $10^{2,2}$ и $10^{12,1}$. В присутствии HB в органич. слой переходит комплекс UO_2B_2. В водн. фазе образуется комплекс $UO_2(B)(OH)$ с константой равновесия $10^{11,9}$. Графики распределения процентного содержания отдельных салицилатных комплексов UO_2^{2+} в зависимости от pH водн. р-ра приводятся для двух значений полной конц-ии H_2A: 0,3 и 0,03 *M*. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 46515. Н. Полянский

1190. **Применение хроматографии на бумаге в аналитической химии. Х а р а с а в а** (ペーパークロマトグラフイーの分析化學への應用・原澤四郎)，化學，Кагаку, 1955, **10**, № 1, 65—72 (япон.)

Обзор. Библ. 73 назв. А. Бусев

1191. **Аэрозоли для опрыскивания хроматограмм. Ц в е й г** (Aerosol chromatographic spray. Z w e i g G u n t e r), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 428 (англ.)

Для устранения затруднений при опрыскивании хроматограмм на бумаге различными пульверизаторами как выпускаемых пром-стью, так и изготовляемых самостоятельно (Block R. J. и др. Paper chromatography and paper electrophoresis, New York, Acad. Press, 1955) предложено пользоваться бомбами с аэрозолями соответствующих реактивов. Фирма Aeropak (Чикаго) выпустила первую партию такого рода бомб с аэрозолем нингидрина, растворенного в ацетоне или *н*-C_4H_9OH. Опрыскивание хроматограмм из таких бомб аэрозолями с помощью пистолета дает хорошие результаты и устраняет необходимость иметь источник сжатого воздуха, необходимый для равномерной работы пульверизаторов. Ожидается выпуск бомб с аэрозолями реактивов, применяемых для опрыскивания хроматограмм сахаров, органич. к-т, кетокислот, стероидов и других соединений. А. Горюнов

1192. **Приложение высокочастотных методов к открытию полос в распределительной хроматографии. Б а у м а н, Б л е й д е л** (Application of high frequency methods to detection of bands in partition chromatography. B a u m a n n F r e d e r i c k, B l a e d e l W. J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 2—4 (англ.)

На примере разделения смеси водорастворимых карбоновых к-т (салициловой, миндальной, уксусной и муравьиной) на колонке SiO_2 показано, что для контроля процесса разделения в-в в распределительной хроматографии метод ВЧ-кондуктометрии имеет ряд преимуществ перед методом низкочастотной кондуктометрии. Главные преимущества метода: большая чувствительность к изменениям электропроводности и (или) емкости при прохождении через колонку хроматографич. зон и возможность применения внешних электродов. В целях устранения вредного воздушного промежутка между электродами и стенками колонки на последние с противоположных сторон предварительно наносят слой Ag с помощью Ag-краски, которую затем обжигают на горелке для разрушения связующего в-ва. Электроды (из латуни) прижимаются к слою Ag за счет шарнирного винтового зажима, сделанного из органич. стекла (применение подвижных электродов без прослойки Ag понижает высоту пиков на хроматограмме на ~40%). В качестве источника ВЧ-колебаний (4 *Мгц*) использован генератор с кварцевой стабилизацией (Hall J. L., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1244) после внесения лишь небольших изменений. Форма записываемых на хроматограмме пиков не вполне точно соответствует происходящим в колонке изменениям конц-ии в-в. Это объясняется тем, что ВЧ-контур отзывается на изменение лишь средней конц-ии ионов в водн. фазе между электродами, а эта конц-ия зависит не только от общего кол-ва к-ты в данной хроматографич. зоне, но и от распределения к-ты между водн. и органич. фазами, от константы диссоциации к-ты и от ширины зоны. Площадь под пиками не может служить точным мерилом кол-ва к-ты в зоне, так как ордината нелинейно зависит от конц-ии. ВЧ-метод рекомендуется только для контроля процесса разделения в колоночной распределительной хроматографии, но не для колич. определений. А. Горюнов

1193. **Применение радиоактивных изотопов в распределительной хроматографии на бумаге для неорганических соединений. Б у р к с е р Е. С., Е л и с е е в а Г. Д.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7** (10), 84—88

На примере хроматографич. разделения катионов Ca^{2+}, Sr^{2+}, Co^{2+} и Fe^{3+}, меченных радиоактивными изотопами Ca^{45}, Sr^{89}, Co^{60} и Fe^{59}, соответственно, по восходящему и нисходящему методам с помощью подвижных р-рителей, состоящих из смесей пиридин-H_2O-KSCN (79 : 20 : 1) для Ca и Sr и ацетон-H_2O-конц. HCl (87 : 5 : 8) для Co и Fe, подтверждено, что хим. поведение радиоактивных изотопов ничем не отличается от такового стабильных изотопов. Показано, что метод радиоактивных индикаторов пригоден для прямого открытия местоположения зон на хроматограммах на бумаге. На примере загрязненного посторонними радиоактивными изотопами препарата радиоактивного Sr^{89} показано, что метод хроматографии на бумаге является весьма чувствительным методом для оценки степени радиохим. чистоты радиоактивных препаратов. А. Горюнов

1194. **Разделение насыщенных жирных кислот с прямой цепью. III. Количественная хроматография на бумаге. П е р и л я** (Separation of saturated straight chain fatty acids III. Quantitative paper

chromatography. P e r i l ä O l a v i), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 1, 143—144 (англ.)

Кислоты, от HCOOH до валерьяновой, могут быть разделены и определены путем превращения их в соответствующие гидроксамовые производные и хроматографирования радиальным методом на бумаге. В качестве проявителя употребляют водн. слой смеси *н*-C_4H_9OH-C_6H_6-H_2O (1 : 1 : 1). К-ты обнаруживают опрыскиванием хроматограммы р-ром $FeCl_3$ (50 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 1 н. спирт. р-ре HCl), соответствующие участки хроматограммы экстрагируют р-ром $FeCl_3$ (5 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 25 *мл* конц. HCl + 575 *мл* воды) и колориметрируют при 5200 А. R_f HCOOH, CH_3COOH, пропионовой, масляной, валерьяновой и капроновой к-т, соответственно, 0,24, 0,34, 0,51, 0,69, 0,83 и 0,90. К-ты от капроновой до пеларгоновой определяют аналогичным способом, но в качестве проявителя употребляют верхний слой смеси C_6C_6-HCOOH-H_2O (1 : 1 : 1). R_f валерьяновой, капроновой, энантовой, каприловой, пеларгоновой и каприновой к-т, соответственно, 0,18, 0,33, 0,49, 0,62, 0,72 и 0,76. К-ты от каприновой до церотиновой разделяют описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 7173), пользуясь бумагой, насыщ. углеводородом, и смесью CH_3COOH-H_2O (9 : 1), насыщ. углеводородом, в качестве проявителя. Углеводород испаряют и бумагу 30 мин. обрабатывают 1,5%-ным р-ром $AgNO_3$. Избыток Ag удаляют промывкой деминерализованной водой, затем бумагу сушат и опрыскивают 0,05%-ным спирт. р-ром *н*-диэтиламинобензилиденроданина. Участки пятен Ag, видимые в УФ-свете, вырезают, сжигают со смесью H_2SO_4-$HClO_4$-HNO_3 и кол-во Ag определяют колориметрически с дитизоном при 6250 А. Воспроизводимость результатов ± 5%. Часть II см. РЖХим, 1956, 36113. Т. Леви

1195. Распределительная хроматография алифатических кислот. Количественное разделение кислот C_{12}—C_{24}, с четным числом С-атомов, с неразветвленной цепью. В а н д е н ж ё в е л, В а т ч е р (Partition chromatography of aliphatic acids. Quantitative resolution of normal chain even acids from C_{12} to C_{24}. V a n d e n h e u v e l F. A., V a t c h e r D. R.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 838—845 (англ.)

Разделение алифатич. к-т C_{12} — C_{24}, с четным числом С-атомов, с неразветвленной цепью осуществлено методом хроматографии с обратными фазами на колонке кремневой к-ты, обработанной дихлордиметилсиланом. В качестве неподвижной фазы употребляли 2,2,4-триметилпентан, в качестве подвижной — водн. CH_3OH, насыщ. избытком 2,2,4-триметилпентана. Содержание CH_3OH в подвижной фазе увеличивали от 75 (в начальный период вымывания) до 100% (конечный период). Для разделения достаточно 50 *мг* смеси к-т. Вымывание и титрование 7 к-т продолжалось ~ 5 час. Погрешность определения к-т, присутствующих в смеси в кол-ве ⩾ 10%, составляет ⩽ 2,5%. Описано устройство для автоматич. и непрерывного изменения состава подвижной фазы. Т. Леви

1196. Хроматографический метод определения фракционного состава высокополимеров. Л о с и к о в Б. В., К а в е р и н а Н. И., Ф е д я н ц е в а А. А., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 51—53

Изложены результаты, полученные при хроматографич. разделении на фракции полиизобутилена (I) с использованием в качестве адсорбента активированного угля БАУ и силикагеля МСК. Исследовали 2 образца I со средним мол. в. ~ 18 000 и ~ 27 000. Перед загрузкой в колонку I растворяли в изооктане в соотношении 1 : 10 или 1 : 12; для приближенного разделения I применяли колонки малых размеров (l = 1300 *мм*, d = 17 *мм*); более точное фракционирование было осуществлено на колонках больших размеров (l = 1800 *мм*, d = 26 *мм*); проявление вели изооктаном и (на конечной стадии) C_6H_6. Совпадение данных хроматографич. разделения с результатами определения фракционного состава тех же образцов по методу дробного осаждения I из р-ра в диизобутилене *н*-бутиловым спиртом удовлетворительное. А. Виппер

1197. Электрохроматография. VII. Разделение ионов с помощью органических растворителей. VIII. Разделение кобальтоаминовых комплексных ионов. IX, X. Разделение катионов в форме фосфатных комплексов. Разделение с полифосфорной кислотой 2. Разделение с метафосфорной кислотой 3. М а к и (電氣クロマトグラフ法・第 7 報・有機 溶媒使用によるイオンの分離・第 8 報・コバルトアンミン錯イオンの分離に關する研究・第 9 報・燐酸錯鹽形成による陽イオンの分離.(2).ポリ燐酸による分離。第10 報。燐酸錯鹽形成による陽イオンの分離.(3).メタ燐酸による分離. 牧正文) »分析化學» Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 156—158; № 4, 217—221; № 5, 302—307 (япон.; рез. англ.)

VII. При миграции ионов на фильтровальной бумаге, пропитанной органич. р-рителем, наблюдается иное разделение ионов, чем при использовании водн. р-ра, так как при этом подвижности ионов и их адсорбция на бумаге различны. Опыт по разделению ряда ионов в среде NH_4Cl—CH_3OH показал, что ионы аналитич. группы II и особенно Zn^{2+} обладают меньшей подвижностью, чем в водн. р-ре. При разделении ионов в р-рах, состоящих из CH_3OH и $(CH_3)_2CO$ (в различных соотношениях), подкисленных HCl, установлено, что условия разделения ионов меняются в зависимости от соотношения между этими двумя р-рителями. Ионы, которые в водн. р-ре трудно отделяются друг от друга, напр. Sr^{2+} и Ba^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, Mn^{2+} и Zn^{2+}, разделены в среде указанных р-рителей.

VIII. Исследовано разделение на группы комплексных солей кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; *цис-* и *транс-*$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ и $[Co(NO_2)_6]Na_3$ методом электрохроматографии. Установлено, что: 1) скорость миграции (СМ) различных комплексных ионов (КИ) на фильтровальной бумаге тем выше, чем больше число их электрич. зарядов; 2) разделение смеси вышеперечисленных КИ происходит при тех же СМ, что и в случае соответствующих простых КИ; 3) pH буферного р-ра мало влияет на СМ КИ; сделан вывод об отсутствии тесной связи между адсорбцией на фильтровальной бумаге и гидролизом, как у обычных катионов; 4) СМ каждого КИ в водн. р-ре возрастает почти пропорционально числу его электрич. зарядов; отсюда кажущиеся радиусы КИ, вычисленные на основе закона Стокса, приблизительно одинаковы; однако, хотя адсорбция КИ на фильтровальной бумаге увеличивается с увеличением числа электрич. зарядов, а степень увеличения СМ несколько снижается, существует общая тенденция к увеличению СМ с возрастанием числа электрич. зарядов.

IX. Разделение с полифосфорной к-той. Для изменения устойчивости комплексных ионов pH водн. р-ров $Na_5P_3O_{10}$ или $Na_6P_4O_{13}$ изменяли путем добавления HCl. Этими р-рами пропитывали фильтровальную бумагу; ионы под действием постоянного тока перемещались к катоду или аноду. В щел. р-ре каждый ион превращался в комплексный и перемещался к аноду; разделение не было эффективным, так как относительные скорости миграции ионов были близки между собой. При pH р-ра < 2 устойчивость комплексных ионов снижалась (по-разному для каждого из элементов) и разделение их становилось возможным. В кислой среде разделены Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} и Pb^{2+}; Al^{3+}, Fe^{3+} и CrO_4^{2-}; Ni^{2+},

Co^{2+} и Zn^{2+}. Как $Na_5P_3O_{10}$, так и $Na_6P_4O_{13}$ обусловливает иной характер разделения ионов, чем $Na_4P_2O_7$.

X. Методом, описанным в сообщении IX, фильтровальную бумагу, пропитанную р-ром HPO_3, $(HPO_3)_3$ или $(HPO_3)_6$, обрабатывали NaOH или HCl для получения различных значений pH. Затем исследовали миграцию различных ионов в среде указанного электролита к электродам, соединенным с источником постоянного тока. Устойчивость комплексных ионов различных элементов в HPO_3 при pH $\sim 1,7$ и в $(HPO_3)_3$ при pH $< 5,6$ отличались друг от друга, что делало возможным разделение этих ионов. Уменьшение pH р-ра в случае $(HPO_3)_6$, снижавшее устойчивость комплексных ионов, оказалось нецелесообразным ввиду незначительного различия относительных скоростей миграции ионов к аноду, хотя и наблюдалось постепенное уменьшение этих скоростей. С помощью HPO_3 произведено разделение Al^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+}; Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}; Ni^{2+}, Cu^{2+} и Fe^{3+}; Ni^{2+}, Zn^{2+} и Al^{3+}; Ni^{2+}, Cd^{2+} и Fe^{3+}. $(HPO_3)_3$ применена для разделения Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+}; Al^{3+} и Fe^{3+}; Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+}; Ca^{2+} и Sr^{2+}, а также следующих смесей ионов: Ca^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+}; Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{3+} и Fe^{3+}; Ba^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и Fe^{3+}; Ba^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+}. Р-ция образования комплексной соли (MR) из перечисленных фосфорных к-т (H_2R) и какого-либо иона (M^{2+}) протекает по ур-нию $H_2R + M^{2+} \rightleftarrows MR + 2H^+$. Подвижность иона выражается ур-нием $u = U\,[H^+]^2 / \{K\,[H_2R] + [H^+]^2\}$, где U — подвижность при полной диссоциации на M^{2+}, k — константа равновесия; отсюда возникает возможность разделения ионов, имеющих различные *k*. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68608. Л. Херсонская

1198. **Основные принципы полярографического метода анализа.** **Г а о С я о-с я** (極譜分析法的基本原理。高小霞），化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 79—91 (кит.)

Обзор. Библ. 12 назв. А. Бусев

1199. **Фундаментальное исследование по высокочастотному титрованию (о форме кривых титрования).** **Н а к а н о** (高周波滴定の基本的研究．基礎曲線の形狀について。中埜邦夫），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 776—782 (япон.)

Обсуждается форма кривых титрования.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 2432. K. Yamasaki.

1200. **Высокочастотное титрование с использованием внутрикомплексных соединений с этилендиаминтетрауксусной кислотой. V. Комплексообразование с редкоземельными элементами.** **Х а р а, У э с т** (High frequency titrations involving chelation with ethylenediaminetetraacetic acid. V. Complexation with rare earths. H a r a R e i n o s u k e, W e s t P h i l i p W.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 3, 280—286 (англ.; рез. нем., франц.)

В отличие от Th редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют с этилендиаминтетрауксусной к-той (H_4A) комплексы, устойчивые при pH 2,8—10. ВЧ-титрование (ВЧТ) самой H_4A р-ром $La(NO_3)_3$, а также ВЧТ водородных ионов, вытесняемых катионами La^{3+} или других РЗЭ, указывает на образование комплексов с отношением центральный ион: адденд=1 : 1. Если титрование вытесненных H^+-ионов р-ром NaOH производят в присутствии избытка H_4A, то положение излома на графиках ВЧТ зависит от содержания соли РЗЭ в анализируемом р-ре. Этот факт можно использовать для колич. определения РЗЭ. Более простым является другой метод колич. определения РЗЭ, основанный на прямом ВЧТ солей РЗЭ стандартным р-ром комплексона III. При этом большая четкость конечной точки титрования достигается забуфериванием анализируемого р-ра ацетатной смесью с pH 5,3. В таких случаях погрешность колич. определения всех РЗЭ, кроме Gd, ниже 0,5%. Определение Gd связано с ошибками $> 1\%$, которые авторы относят за счет загрязнений, присутствующих в анализируемых солях Gd. Небольшие кол-ва хлоридов, иодидов, бромидов, роданидов, броматов, сульфатов и хроматов, а также катионы щел. металлов, NH_4^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ag^+ и Tl^+ не мешают титрованию. Любые посторонние соли уменьшают чувствительность ВЧ-титриметра. При титровании 1/3000 *M* р-ров РЗЭ конц-ия индифферентных электролитов не должна превышать 1/2000 *M*. В присутствии оксалатов ВЧТ солей РЗЭ невыполнимо. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 47292 Н. Полянский

1201. **Спектрохимическое определение малых концентраций элементов.** **Я н ц ш, Я к о б, К а н д л е р** (Spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen. J e n t z s c h D., J a c o b G., K a n d l e r D.), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, Sonderheft, 119—125 (нем.)

Описано применение метода полных энергий для определения малых содержаний In, Ga и Be в продуктах металлургич. произ-ва. Введения внутреннего стандарта не требуется. По постоянному градуировочному графику выполняется анализ разнообразных проб. Навеску пробы 5 *мг* + 15 *мг* Li_2CO_3 (стабилизатор) набивают в углубление угольного катода и сжигают в дуге постоянного тока. Диаметр электрода 4 *мм*, диаметр отверстия 3 *мм*, глубина 3,5 *мм*. Спектр фотографируют через 6-ступенчатый ослабитель. Условия фотографирования: ширина щели 11 μ, межэлектродный промежуток 4 *мм*, сила тока 6 *а*, экспозиция — до полного выгорания пробы. При определении Ga для подавления полос CN дуга горит в токе CO_2. Твердые градуировочные графики строят в координатах lg I — lg C при усреднении данных из 20 измерений. Аналитич. линии: In 4511, Ga 4172, Be 2348 Å. Фон учитывается. Ошибка определения In $\pm$ 7,0%. Описана схема устройства для получения стабилизированного постоянного тока, обеспечивающая автоматич. регулировку силы тока в области 2—12 *а*. Желаемая сила тока устанавливается потенциометром и поддерживается с точностью $\pm$ 0,1 *а*. В. Борзов

1202. **Спектральный анализ различных образцов в виде растворов и порошков.** **Б и л, П о й н т е р** (The application of spectrographic solution and powder methods to the analysis of miscellaneous samples. B e a l e P. T., P o y n t e r D a p h n e A.), Metallurgia, 1955, 52, № 313, 253—261 (англ.)

В обзорной статье дана характеристика различных способов анализа. Описана техника работы с пористым угольным и медным чашечными электродами и с вращающимся электродом. Даны приемы пропитки электродов испарения проб из каналов, возбуждения спектров в пламени. Описаны способы растворения в-в и изготовления эталонов. Дана обширная сводная таблица, включающая условия анализа различных металлов и сплавов в виде их р-ров, с указанием определяемых элементов, пределов конц-ий, способов растворения, условий возбуждения спектров, аналитич. линий и величин ошибок анализов. Т. Гуревич

1203. **Спектрохимический анализ силикатов. I. Описание устройства спектрографа и методов анализа.** **И н д а, Я м а с а к и** (大型ガラス分光器による珪酸鹽の分光分析·第1報·分光器の性能及び分析法。飯田忠三，山崎一雄），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 189—192 (япон.)

Описывается спектрограф особой конструкции для определения малых кол-в Ba, Ce, Co, Cr, La, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Sr, Ti, V и Zr в силикатах. Стандартные образцы для анализа готовятся добавлением окислов определяемых элементов к основному материалу,

состоящему из SiO_2 (100 ч.), Al_2O_3 (20ч.) и Fe_2O_3 (3 ч.). Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11236. K· Jnouye.

1204. **Библиография по аналитическому применению пламенной спектроскопии. Части I и II. Мавродиняну** (Bibliography on analytical flame spectroscopy. Part I, II. Mavrodineanu R.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 2, 51—64 (англ.)

I. После краткого введения приведен перечень опубликованных работ за период с 1848 по 1952 г. Зарегистрировано 481 назв.

II. Приведены перечень опубликованных работ за период 1952—1956 (март) гг. (444 назв.) и общий предметный указатель. Г. Кибисов.

1205. **Анализ методом изотопного разбавления. Танака** (同位元素稀釋法。田中元治），化學の領域，Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1954, 8, № 11, 8—16 (япон.)

Обзор. Библ. 78 назв. Ф.С.

1206. **Анализ смесей жидкостей с использованием критической температуры смешения (микроопределение). Фишер, Кольмайр** (Die Analyse von Flüssigkeitsgemischem mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur (Mikrobestimmung). Fischer R., Kolmayr F.), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 1, 8—10 (нем.)

Для микроопределения крит. т-ры смешения применяют микроаппарат Кофлера, в котором вспомогательную жидкость вместе с испытуемой пробой вводят в капилляр диам. ~0,3 *мм*, нагревают и отмечают максим. т-ру, при которой происходит исчезновение мениска между обеими жидкостями. Преимущества метода: применение незначительного кол-ва в-ва (доли *мг*), отсутствие взвешивания и быстрота определения (~ 15 мин.) Описанным методом исследован состав следующих смесей: бензальдегид-бензойная к-та, коричный альдегид-коричная к-та, $CHCl_3$-CCl_4, C_6H_5CHO-нитробензол, C_6H_6-CS_2, диэтиленгликоль-дипропиленгликоль, гликоль-пропиленгликоль, а также тройной смеси глицерин-гликоль-вода ($\leqslant 50\%$ воды). В качестве вспомогательных жидкостей применяли гликоль, диэтиленгликоль, CS_2, C_6H_6, ацетофенон. Ц. Гельфер

1207. **Аналитическое определение методом измерения плотности. Определение состава смеси жидких веществ и воды. Таканака** (Analytical determination by density method. Determination of mixture ratio of liquid substance and water. Takanaka Junichi), J. Sci. Hiroshima. Univ., 1955, **A18**, № 3, 413—418 (англ.)

Измерены плотности (*d*) водн. р-ров C_2H_5OH и CH_3COOH при конц-иях (*c*) 100, 80, 60, 40, 20 об. % указанных в-в при т-рах 9,8—35° (приведены таблицы). Из полученных данных выведены эмпирич. ф-лы вида $d = a - bt$ и $\ln d = -p + qc - rc^2$, где a, b, p, q, r — константы; приведены значения a, b для указанных конц-ий и p, q, r для 0°, 10, 20, 30, 40 и 50°. В. Урбах

1208 К. **Качественный полумикроанализ с очерком теории аналитической химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. Гожеляный, Войцеховская, Слива** (Półmikroanaliza jakościowa z zarysem teorii chemii analitycznej. Wyd. 2 popr. i. uzupełn. Gorzelany Wiktor, Wojciechowska Jadwiga, Śliwa Alfred. Szczecin, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 282 + 1 S., il., 11. 20 zł) (польск.)

1209 К. **Колориметрический анализ. Олпорт** (Analiza kolorymetryczna. Allport Noel L. Tłum. z. angielsk. Warszawa, Państw. Zakład Wydawn. Lekars., 1956, 3+381 S., il., 35 zł.), (польск.)

1210 К. **Цериметрия и применение ферроина в качестве титриметрического редоксиндикатора. Петцольд** (Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als massanalytische Redoxindikatoren. Petzold W. Weinheim, Verl. Chemie, 1955, VII, 340 S. 29.80 DM) (нем.)

1211 К. **Таблицы для вычислений в химическом элементарном анализе. Кшикалла** (Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse. Krzikalla Reinhard. Weinheim, Verl. Chem., 1956, 232 S., 12 DM) (нем.)

См. также: Хроматография 588—592, 596—598; 71Бх, 78Бх, 86Бх, 92Бх, 93Бх. Др. вопр. 150, 351, 357, 380, 661, 676, 2625; 3Бх, 58Бх, 60Бх, 61Бх, 317Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

1212. **Электрохроматографическое разделение солей щелочных и щелочноземельных металлов. Зейлер, Арц, Эрленмейер** (Elektrochromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkalisalzen. Seiler H., Artz K., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 23, 783—786 (нем.; рез. англ.)

Предлагается следующий комбинированный метод: проба смеси солей хроматографируется сначала на бумажном листе в восходящем потоке смесью абс. спирта, 8 н. уксусной к-ты и 1 н. аммиака (8 : 1 :1) в течение 13 час. Далее, в поперечном направлении накладывается электрич. поле 600 *в* и производится ионофорез в течение 2 час. Наконец, в течение еще 2 час. продолжается хроматографирование в первоначальном направлении. Катодная половина листа опрыскивается 0,1 *М* водн. р-ром виолуровой к-ты и после высушивания при 60° катионы выявляются в виде флуоресцирующих в УФ-лучах зон. Анодную половину разрезают на 3 части: нижняя содержит PO_4^{3-}, окрашиваемый смесью $HClO_4$ (5 *мл*, 60%-ная), HCl (10 *мл*, 1 н.), молибдата аммония (25 *мл* 4%-ный) и воды (60 *мл*); средняя часть — Cl^- и Br^-, окрашиваемые 0,1 н. $AgNO_3$ с добавкой флуоресцена (для исследования в УФ-лучах); верхняя часть — J^-, окрашиваемый H_2O_2, SCN^-, окрашиваемый р-ром $FeCl_3$. Приводится результаты определений величин R_f для катионов Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} и анионов Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- и PO_4^{3-}. В. Анохин

1213. **Отделение хлоридов щелочных металлов от хлорида аммония с применением анионита. Мурасэ, Сасаки, Какихана** (陰イオン交換樹脂柱によるアンモニウムイオンとアルカリイオンの分離.村瀬武男，佐佐木行美，垣花秀武），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 227—229 (япон.)

При пропускании смеси хлоридов щел. металлов и NH_4Cl через анионит (амберлит IRA-410), насыщ. OH^-, образуются гидроокиси щел. металлов и NH_4OH. После выпаривания вымывной жидкости в остатке остаются лишь гидроокиси щел. металлов, которые превращают в хлориды и взвешивают. Метод можно с успехом применить в последней стадии определения щел. металлов, где обычно требуется удаление NH_4Cl. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11235. K. Yamasaki

1214. **Пламенное спектрофотометрическое определение микроколичеств меди. Манна, Странк, Адамс** (Flame spectrophotometric determination of microgram quantities of copper. Manna L., Strunk D. H., Adams S. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1070—1072 (англ.)

Для усиления эмиссии линии Cu 324,7 *мμ* анализируемый азотнокислый р-р смешивают с метанолом в отношении 1 : 4. Спектр возбуждают в водородно-кислородном пламени (H_2 0,17 *кг/см²*, O_2 0,7 *кг/см²*). Измерение проводят на спектрофотометре Бекмана с фотоумножителем при щели 0,03 *мм*. Подавляющее

действие на эмиссию линии Cu 324,7 *мμ* оказывают ионы Al, Ca, Fe, K, Mg, Ni, Pb; ионы Mn, Na и Li влияют в обратном направлении. Ввиду возможного наложения линий посторонних примесей на линию Cu, из показания суммарной интенсивности для 324,7 *мμ* вычитают интенсивность излучения чистого 80%-ного р-ра метанола для этой же длины волны и интенсивность излучения анализируемого р-ра для 325,1 *мμ*, где интенсивность линии Cu падает до 0. Этот способ расчета дает хорошее совпадение результатов анализа с истинными конц-иями. Градуировочные графики линейны в области конц-ий Cu от 0 до 12 γ/*мл*. Цена деления шкалы прибора соответствует 0,16 γ/*мл* Cu.

Б. Львов

1215. **Использование качественных реакций для колориметрического определения меди и никеля. Р а й н е с М. М., Л а р и о н о в Ю. А.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7(10)**, 295—299

Метод микрохим. открытия Cu, основанный на каталитич. ее влиянии на р-цию окисления гидрохинона H_2O_2 в присутствии пиридина, применен для фотоколориметрич. определения Cu. Опыты вели с фотоколориметром ЛИОТ с фотоэлементом. Толщина слоя р-ра 10 *см*, емк. кюветы 4 *мл*. Экстинкцию рассчитывали по результатам измерения фототоков. К 10 *мл* р-ра $CuSO_4$, содержащего 0,2—5 *мг/л* Cu, прибавляли по 1 *мл* 0,1%-ного р-ра гидрохинона, H_2O_2 и 5%-ного пиридина. Через 10 мин. приливали 1 *мл* 5%-ной CH_3COOH и немедленно колориметрировали с синим светофильтром. Незначительные кол-ва Ni и Fe не мешали. Оптимальное значение pH 3—3,5. Для определения Ni добавляли к 10 *мл* анализируемого р-ра 1 каплю реактива (приготовленного нагреванием до кипения смеси 3,75 *мл* 40%-ного CH_2O, 3,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 3,75 *мл* воды) и 0,4—1,0 *мл* 1 н. NaOH. Р-р колориметрировали без светофильтра.

Б. Товбин

1216. **Колориметрическое определение следов меди в металлическом никеле и его соединениях в ультрафиолетовой области спектра. С т о л я р о в К. П., А г р е с т Ф. Б.**, Ж. аналит. химии., 1956, **11**, № 3, 286—291 (рез. англ.)

Метод колориметрич. определения следов Cu в соединениях Ni основан на измерении оптич. плотности р-ра аммиачного комплекса Cu^{+} при 365—380 *мμ*. При этих длинах волн комплекс Ni обладает незначительным светопоглощением. Cu^{2+} восстанавливают до Cu^{+} аскорбиновой к-той в присутствии KBr. Комплекс Cu^{+} в интервале конц-ий 5—20 γ/*мл* подчиняется закону Бера. Определение Cu производят при соотношении Cu : Ni : Co : Zn = 1 : 1500 : 30 : 75. Fe^{2+} мешает.

Е. Разводовский

1217. **Аналитическая химия бериллия. VI. 8-оксихинальдин как реактив для определения бериллия. VII. Спектрофотометрическое определение микроколичеств бериллия при помощи 8-оксихинальдина. VIII. Флуорометрическое определение микроколичеств бериллия при помощи 8-оксихинальдина. М о т о д з и м а** (Analytical chemistry of beryllium. VI. 8-hydroxyquinaldine as a reagent for determination of beryllium. VII. Spectrophotometric determination of micro quantities of beryllium with 8-hydroxyquinaldine. VIII. Fluorometric determination of micro quantities of beryllium with 8-hydroxyquinaldine. M o t o j i m a K e n j i.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 29—32; 71—75, 75—77 (англ.)

VI. 8-оксихинальдин (I) применим как для весового, так и для объемного определения Be. При весовом определении к р-ру, содержащему 2—10 *мг* Be, добавляют 5 *мл* 4 н. NH_4Cl, 5 *мл* 10%-ного тартрата Na (II), разбавляют до ~50 *мл*, нагревают до 60—70° и доводят pH при помощи 2 н. NH_4OH до 9 (по бумажке, пропитанной тимоловым синим). Затем по каплям при перемешивании добавляют 20—30%-ный избыток I. Осадок ($Be(C_{10}H_8NO)_2$) нагревают 1/2 часа для лучшей кристаллизации, фильтруют через тигель (№ 4), несколько раз промывают NH_4OH (1 : 100) и сушат при 110° до постоянного веса (~1/2 часа). Фактор пересчета на Be 0,02770. Вместо II к нагретому р-ру Be, содержащему NH_4Cl, можно сначала добавить I, затем установить pH до 9 и продолжать анализ как указано выше. При объемном определении полученный осадок растворяют в ⩾ 20 *мл* 6 н. HCl, добавляют несколько капель 0,1%-ного р-ра метилового красного и при постоянном перемешивании титруют р-ром $KBrO_3$ + + KBr (III) (2,784 *г* $KBrO_3$ + 10 *г* KBr в 1 *л*). После перехода окраски в желтую добавляют еще несколько капель III, закрывают колбу, через несколько минут добавляют 1 *г* KJ и титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, добавляя крахмал. 1 *мл*. 0,1 н. р-ра III эквивалентен 0,1127 *мг* Be. Хлориды, нитраты, сульфаты и ацетаты элементов I группы в кол-ве ~1 *г* не мешают. Ионы металлов, осаждаемые I в аммиачных р-рах: Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ag, Ti, Zn, и > 0,5 *мг* Al мешают. Fe и Al (< 20 *мг*) осаждают 5%-ным р-ром 8-оксихинолина в CH_3COOH при pH 4,5—5 (буферный 2 н. р-р CH_3COONH_4). Затем оксихинолинаты Fe и Al, а также избыток 8-оксихинолина экстрагируют $CHCl_3$, нагревают для удаления следов $CHCl_3$ и определяют Be. Этим же методом удаляют и < 10 *мг* Ti. Метод точен и чувствителен.

VII. К ~35 *мл* слабокислого р-ра, содержащего ⩽30 γ Be, добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NH_4Cl и 3 *мл* реактива (2 *г* 8-оксихинальдина при нагревании растворяют в 4 *мл* лед. CH_3COOH и разбавляют до 200 *мл*) и доводят при помощи 2 н. NH_4OH pH до 8,0 ± 0,2. Р-р смывают несколькими *мл* воды в делительную воронку и разбавляют до 50 *мл*. Через 1/2 часа экстрагируют 10 *мл* $CHCl_3$ (1 мин.). Органич. слой сушат над 1 *г* Na_2SO_4 и фотометрируют при 380 *мμ* в спектрофотометре Бекмана, модель DU, с 1-*см* стеклянной кюветой. В качестве р-ра сравнения употребляют р-р контрольного опыта. Содержание Be определяют по калибровочной кривой, построенной по р-рам с известным содержанием Be (при > 30 γ Be закон Бера не выполняется). Небольшие кол-ва ацетатов, сульфатов, хлоридов и нитратов, K, Na и NH_4^{+}, < 1 *мг* PO_4^{3-}, < 15 *мг* Mg, < 5 *мг* Ca, < 100 γ Al не мешают. Bi, Cd, Cr, Cu Co, In, Fe, Ni, Sn, Ti и Zn мешают, но, за исключением Ti, их отделяют электролизом с Hg-катодом; Cu, Cd, Fe, Ni, и Zn маскируют цианидом. Al, Cu, Fe, Ni и Ti количественно отделяют от Be в уксуснокислой среде в форме оксихинолинатов, растворимых в $CHCl_3$. В этом случае фотометрируют при 580 *мμ* и при необходимости вносят поправку на Fe.

VIII. К ~35 *мл* слабокислого р-ра, содержащего 0,3—3 γ Be, добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NH_4Cl и 2 *мл* 1%-ного р-ра 8-оксихинальдина; pH р-ра доводят при помощи 2 н. NH_4OH до 8,0 ± 0,2. Р-р смывают несколькими *мл* воды в делительную воронку, разбавляют до 50 *мл*, экстрагируют 10 *мл* $CHCl_3$ и органич. слой сушат над безводн. Na_2SO_4. Флуоресценцию измеряют спектрофотометром Бекмана, модель DU, с приставкой и W-лампой. Прибор устанавливают на нуль по $CHCl_3$, на 100 (или 50) по р-ру сульфата хинина (1 γ в 1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4). Be определяют по калибровочной кривой. Линейная зависимость между конц-ией и интенсивностью флуоресценции сохраняется при ⩽ 3 γ Be. Мешают те же ионы, что и при спектрофотометрич. анализе (см. предыдущий реф.). Погрешность определения от −0,16 до + 0,26 γ.

М. Пасманик

1218. **Быстрый метод определения кальция в присутствии магния. П а с о в с к а я Г. Б.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, **7 (10)**, 272—275

Для определения Ca в присутствии Mg к анализируемому р-ру в сосуде для кондуктометрич. титрования добавляют 1 *мл* насыщ. спирт. р-ра магнезона II, 0,5 *мл* NH_4OH (1 : 2) и после разбавления смеси до 20 *мл* титруют 1 н. р-ром $K_2C_2O_4$ (титр установлен кондуктометрически по стандартному р-ру $CaCl_2$). При соотношении Mg : Ca = 7 : 1 рекомендуется прибавить определенное кол-во стандартного р-ра $CaCl_2$ и разбавлять р-р так, чтобы конц-ия $CaCl_2$ была в пределах 0,01—0,02 н. Максим. погрешность $\leqslant$ 0,97%. Определение продолжается 20 мин. Присутствие K и Na определению Ca не мешает. Б. Товбин

1219. Определение кальция в известняках методом амперометрического титрования с применением индикатора. Усатенко Ю. И., Виткина М. А., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, **7** (10), 155—161

Для амперометрич. определения Cd в присутствии Cu^{2+} в качестве индикатора навеску известняка 0,05—0,06 *г* смачивали водой и, после растворения при кипячении в небольшом кол-ве HCl, приливали 10 *мл* 0,1 *M* NH_4Cl. Р-р разбавляли до 20 *мл* и кипятили для удаления CO_2. К охлажд. р-ру приливали равный объем спирта, 0,2—0,3 *мл* 0,1 *M* $FeCl_3$ (слабо подкисленного HCl) и в присутствии 1 капли р-ра метилового красного нейтрализовали NH_4OH (1 : 1) до перехода розовой окраски в бледно-желтую + избыток NH_4OH 1—2 капли. В р-р опускали вращающийся Pt-электрод и ртутно-иодидный полуэлемент, обладающий невысоким положительным потенциалом (0,017 *в*), соединенный с сосудом для титрования агар-агаровым мостиком. Включали мешалку и силу тока измеряли гальванометром с характеристикой: 1°—$0{,}2 \cdot 10^{-6}$ *а*, R = 649 *ом*. После прибавления по каплям 0,01 *M* р-ра $CuCl_2$ до отклонения стрелки гальванометра за шкалу, медленно титровали 0,1 *M* р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ и вычерчивали участок кривой вблизи конечной точки в таком масштабе, чтобы можно было отсчитывать сотые доли *мл*. Параллельно определяли поправку на индикатор. Обычно встречающиеся в известняке элементы титрованию не мешают. Б. Товбин

1220. Спектрофотометрическое титрование миллиграммовых количеств бария. Роули, Стоннер, Гордон (Spectrophotometric titration of milligram quantities of barium. Rowley Keith, Stoenner R. W., Gordon Louis), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 136 (англ.)

К 15—20 *мл* исследуемого нейтр. или кислого р-ра, содержащего 0,1—1,5 *мг* Ba, не содержащего CO_3^{2-}, добавляют 5 *мл* CH_3OH, 10 *мл* буферного р-ра (Manns T. J. и др., Analyt. Chem., 1952, **24**, 909) и 5 капель р-ра индикатора (р-р 50 *мг* эриохрома черного в 50 *мл* триэтаноламина) и при перемешивании титруют р-ром комплексона III (0,002 н. для р-ров, содержащих < 1 *мг* Ba, и 0,01 н. для р-ров, содержащих большие кол-ва Ba), измеряя светопоглощение при 650 *мμ*. Конечную точку определяют графически по кривой зависимости между кол-вом титрованного р-ра и уд. поглощением. Титрованием р-ра, не содержащего Ba, определяют поправку. М. Гладышева

1221. Электровесовое определение цинка и кадмия. Мак-Невин, Мак-Айвер (Coulogravimetric determination of zinc and cadmium. MacNevin William M., McIver R. D.), Analyt. Chem., 1955, **7**, № 12, 1994—1995 (англ.)

Описанное ранее сочетание кулометрич. и весового методов для определения трудноразделяемых элементов без их разделения (РЖХим, 1954, 11258) применено для определения Zn и Cd при совместном присутствии. Описаны используемая ячейка с Hg-катодом и метод определения. А. Зозуля

1222. О комплексометрическом определении редкоземельных элементов. Брунисхольц, Каэн (Sur le dosage complexométrique des terres rares. Brunisholz G., Cahen R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 11, 324—325 (франц.; рез. англ.)

Описан быстрый и точный метод объемного определения ионов редкоземельных металлов (La, Ce и Sm) при помощи этилендиаминтетрауксусной к-ты в слабокислой среде. В качестве индикатора употребляют смесь аммониевой соли ализаринсульфокислоты (45 *мл* 0,5%-ного р-ра) и метиленового голубого (15 *мл* 0,1%-ного р-ра). К р-ру анализируемых хлоридов ($\leqslant$ 50 *мг* La, Ce или Sm в 200—300 *мл*) с pH $\sim$ 4 (устанавливают разб. NH_4OH) добавляют 5 *мл* буферной смеси (77 *г* CH_3COONH_4 растворяют в 1 *л* 1 н. CH_3COOH), 10—15 капель смешанного индикатора и титруют 0,01 *M* р-ром аммониевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (2,921 *г* комплексона II растворяют в 5—6 *мл* 2 н. NH_4OH и разбавляют до 1 *л*; титр устанавливают по р-ру $CeCl_3$) до перехода окраски из розово-фиолетовой через грязно-серую в зеленую. Погрешность определения 9—50 *мг* La, Ce и Sm составляет $\mp$ 0,5%. Метод применим для определения редкоземельных элементов группы Y; Mg^{2+} и Ca^{2+} не мешают, Fe^{3+} и Al^{3+} мешают. Метод применим для определения средних атомных весов смеси редкоземельных элементов (взвешивание окисей и титрование после растворения в HCl). Т. Леви

1223. Спектрофотометрическое определение церия в растворе карбоната. Конка, Мерритт (Spectrophotometric determination of cerium in carbonate solution. Conca Nicholas, Merritt Charles, Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1264—1268 (англ.)

Для определения Ce (4+) аликвотную часть анализируемого р-ра, 0,5 *M* по H_2SO_4, содержащую 0,3—0,9 *мг* Ce, помещают в мерную колбу емк. 50 *мл* и разбавляют до метки 3 *M* р-ром K_2CO_3. Измеряют светопоглощение р-ра на спектрофотометре Бекмана (модель DU) при 305 *мμ*, применяя в качестве нулевого р-ра 3 *M* K_2CO_3. В случае необходимости Ce(3+) окисляют $K_2S_2O_8$ до Ce(4+) с катализатором Ag_2SO_4. Р-р Ce (4+) в K_2CO_3 устойчив в течение 24 час. Определению мешают многие ионы; их предварительно отделяют. Ф. Линкова

1224. Хромотроповые азокрасители как реактивы на трехвалентный таллий. Коренман И. М., Потемкина В. Г., Федорова Л. С., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 307—309 (рез. англ.)

Исследована возможность применения азопроизводных хромотроповой к-ты для определения Tl^{3+}. Показано, что эти реактивы дают окраску с Tl^{3+} в слабокислой среде (CH_3COOH). *n*-Диметиланилиназохромотроповая к-та применима для определения 1—10 γ *мл* Tl^{3+} в среде HCl в присутствии 100—1000-кратного кол-ва Al, 100-кратного Fe^{3+}, 300-кратного Mg и 700-кратного Ca. Соли Tl (1+) подобной окраски не дают. Е. Разводовский

1225. Спектрофотометрическое определение циркония в тории. Силверман, Холм (Spectrophotometric determination of zirconium in thorium. Silverman Louis, Hawley Dorothy W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 806—808 (англ.)

Описан метод фотометрич. определения 0,005—0,350% Zr в форме красочного лака с ализарином красным S. К образцу (металл или сложное соединение), содержащему 0,8 *г* Th, в Pt-чашке добавляют 10 *мл* конц. HNO_3 и несколько капель 2%-ной HF и нагревают до начала р-ции. К концу р-ции добавляют 5 *мл* конц. $HClO_4$, выпаривают почти досуха и охлаждают; снова добавляют 2 *мл* HNO_3 и 5 *мл* $HClO_4$ и выпаривают

почти досуха. Остаток при нагревании растворяют в 5 *мл* HCl (1 : 1) и разбавляют до 100 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра добавляют 4 *мл* ацетона и разбавляют до 32 ± 2 *мл*. Доводят pH р-ра до 0,7 при помощи конц. HCl (1 : 1) и воды и добавляют 10 *мл* реактива ализарина красного S (500 *мг* ализарина красного S растворяют в разб. HCl (2 : 3) и разбавляют до 1 *л*). Полученный р-р нагревают на водяной бане (70—90°) 10—30 мин. и охлаждают до 18—20°. Через 3 часа после начала нагревания р-р фотометрируют на спектрофотометре Бекмана DU при 540 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду. Среднеквадратичная погрешность ⩽ 0,002. М. Гладышева

1226. **Применение комплексонов в химическом анализе. XLVI. Весовое и объемное определение арсената. Малинек, Ржегак** (Use of complexones in chemical analysis. XLVI. Gravimetric and volumetric determination of arsenic. Malínek M., Řehák B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 777—780 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 22749.

1227. **Примечания к колориметрическому методу определения мышьяка после выделения его в форме арсина. Беркхаут** (Notes on the colorimetric determination of arsenic after volatilization as arsine. Berkhout H. W.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 1, 24 (англ.)

Метод определения As (РЖХим, 1955, 40374) модифицирован путем 1) снижения конц-ии р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, употребляемого для восстановления молибдата, с 2,5%-ной до 1%-ной (2 *мл*) для устранения желтоватого оттенка р-ра молибденовой сини, 2) промывки порошкообразной целлюлозы, после поглощения арсина, 0,5 *мл* CH_3OH, для предупреждения возможности осаждения $HgBr_2$ в р-ре после добавления $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Последующие обработки адсорбента производят согласно первональному методу. Для облегчения промывки рекомендуется прилагать давление при помощи резиновой груши. Б. Товбин

1228. **Колориметрический метод определения сурьмы в руде. К вопросу использования отечественных руд. Поппер, Олтяну, Попеску, Сугу** (O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri. Valorificarea minereurilor indigene. Popper E., Olteanu Ileana, Popescu H., Suciu Gh.), Rev. chim., 1956, **7**, № 6, 367—369 (рум.; рез. русс., нем.)

После кислотного разложения руды Sb отделяют в форме SbOCl и определяют колориметрически с $CS(NH_2)_2$ в форме окрашенного комплекса. Навеску руды многократно обрабатывают сначала HNO_3, затем HCl с последующим выпариванием досуха. Прибавляют HCl (1 : 2), горячую воду и по каплям 25%-ный р-р NH_4OH до красной окраски по фенолфталеину или синей (в присутствии Cu). Разбавляют горячей водой, перемешивают и оставляют до охлаждения. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 2,5%-ным р-ром NH_4OH и растворяют в 50 *мл* HCl уд. в. 1,2. К р-ру добавляют 15 *г* $CS(NH_2)_2$, перемешивают и оставляют на 40—60 мин. В случае образования осадка с тяжелыми металлами его необходимо отфильтровать. Колориметрируют с синим фильтром, сравнивая окраску полученного р-ра со стандартным р-ром $SbCl_3$ в HCl (1 : 2), содержащим ∼ 1% Sb. Bi мешает, Fe^{3+} восстанавливается $CS(NH_2)_2$ и не мешает. Продолжительность анализа в 3—4 раза меньше, чем при классич. методе. Метод применим при анализе минер. сырья, фармацевтич. продуктов и в цветной металлургии. Б. Маноле

1229. **Экстракционное разделение ниобия, тантала и титана. Зайковский Ф. В.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 269—277 (рез. англ.)

Новый метод разделения Nb, Ta и Ti основан на различной экстракционной способности пирокатехинатных комплексов этих элементов в оксалатном р-ре. При pH 3 *н*-C_4H_9OH в присутствии избытка пирокатехина экстрагирует пирокатехинаты Ta и Ti. Комплекс Nb в этих условиях остается в водн. фазе. Из экстракта Ti реэкстрагируют 5%-ной H_2SO_4. Для полноты отделения Ta от Ti требуется повторная операция. Пирокатехинаты других элементов (Fe, Zr, Sn, Mo) в этих условиях не экстрагируются. Метод применим для разделения микроколичеств Nb и Ta. Погрешность метода ± 10%. Е. Разводовский

1230. **Новый спектрофотометрический метод определения хрома и кобальта с помощью этилендиаминтетрацетата натрия. Гото, Кобаяси** (エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウムによるCr及びCoの新光度定量。後藤秀弘，小林純一），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 964—968 (япон.); Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ., 1954, **A6**, № 6, 551—556 (англ.)

Спектрофотометрически изучен комплекс $K_2Cr_2O_7$ и $CoSO_4$ с этилендиаминтетраацетатом Na (I) и установлен его состав: $[(Co - I)_7Cr_2O_7]$. Комплекс имеет два максимума светопоглощения — 550 и 380 *мμ*. Cr и Co определяют при 558 *мμ* в 0,5 н. CH_3COOH через 20 мин. после добавления реактивов. Можно определить 5—30 γ/*мл* Cr и 10—80 γ/*мл* Co. Мешают Fe^{3+}, Ni, Cu, Al, Zn, Cd, Ba и Pb.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6023. K. Yamasaki

1231. **О содержании молибдена в итальянских почвах. Джованнини** (Sul contenuto in molibdeno dei terreni italiani. Giovannini Erminio), Studi sassaresi, 1953, Seż. 3, 1, 174—178 (итал.)

Навеску почвы 20 *г* сушат при 100°, прокаливают при 400—450°; остаток обрабатывают 50 *мл* HCl (1 : 4), кипятят, фильтруют, остаток промывают 50 *мл* HCl (1 : 4) и водой. Фильтр с осадком выдерживают в муфеле при 450°, обрабатывают 50 *мл* воды, 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* 48%-ной HF; выпаривают на бане и выдерживают в муфеле, вновь обрабатывают HF и прокаливают (удаление Si). После охлаждения добавляют 100 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl, кипятят, фильтруют и разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной порции полученного р-ра добавляют HCl (1 : 4), 3 *мл* 10%-ного р-ра SCN^- и разбавляют до 50 *мл* р-ром $SnCl_2$ (р-р 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* HCl, 1 : 9). Смесь встряхивают с 20 *мл* циклогексанола (при ∼ 2γ/*мл* Mo достаточно одной экстракции). Через 1 час органич. слой колориметрируют в колориметре Дюбоска. В качестве стандартов употребляют р-ры с конц-ией Mo 0,1 и 0,5 γ/*мл*. Содержание Mo в итальянских почвах различного типа, определенное описанным методом, колеблется в интервале 0,12—7,20 γ/*мл*. Т. Леви

1232. **Фотометрическое определение умеренных количеств урана в растворах хлорной кислоты. Силверман, Мауди** (Colorimetric determination of moderate concentrations of uranium in perchloric acid solutions. Silverman Louis, Moudy Lavada), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 45—47 (англ.)

Описан метод определения U в форме его перхлората. К исследуемому р-ру добавляют 5 *мл* HNO_3 и 15 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,67) и выпаривают до паров $HClO_4$. К охлажд. р-ру добавляют воду, нагревают на паровой бане 15 мин. для удаления Cl_2 и разбавляют до 25 *мл*. Фотометрируют при 25±0,3° при 415—420 *мμ*. В качестве р-ра сравнения употребляют воду. При > 65% $HClO_4$ показатели оптич. плотности перестают подчиняться закону Бера, что указывает на образование новых соединений U типа $HUO_2(ClO_4)_3$ и $H_mUO_2(ClO_4)_{m+2}$. М. Гладышева

1233. **Определение урана в глубоководных морских обложениях. Хахофер, Хехт** (Uranbestimmung in Tiefseeproben. Hahofer Else, Hecht Friedrich), Mikrochim. acta, 1954, № 3-4, 417—434 (нем.; рез. англ., франц.)

Пробу глубоководного морского осадка сплавляют с Na_2CO_3, плав растворяют в HNO_3, удаляют SiO_2, и экстрагируют эфиром или выделяют хроматографически. Определение U производят измерением интенсивности флуоресценции королька NaF, в котором концентрируют U.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9266. W. T. Hall

1234. **Методика определения иония. Старик И. Е., Старик А. С., Ложкина Г. С., Талицкая Л. В.**, Бюл. Комис. по определению абсолют. возраста геол. формаций АН СССР, 1955, вып. 1, 47—52

После разложения смолки при помощи HNO_3 изотопы Th выделяют на Ce (носитель) в форме оксалатов. Затем RaD, RaE и Po отделяют электролизом в 1 н. р-ре HNO_3 при 100 *ма* в течение 9 час. при 2,1 *в*. В качестве индикатора для определения полноты выделения Io применяли UX_1. Установлено, что: 1) при 2-кратном осаждении оксалата Ce(Io) происходит полная очистка его от Ra и U; 2) осадок оксалата Ce при 2-кратном осаждении адсорбирует 7—12% Po, $>$ 30% RaE, 2—3% RaD; 3) при отделении Ce(Io) от RaD, RaE, RaF сероводородом происходит полное отделение RaD, RaE и RaF, но при этом 30% Io адсорбируется осадком сульфидов. Л. Кузьмина

1235. **Определение марганца в цементе пламенно-фотометрическим методом. Даймонд** (Flame photometric determination of manganese in cement. Diamond J. J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 328—329 (англ.)

Для определения Mn в портландском цементе и шлакоцементе использован метод пламенной фотометрии, применяемый для определения Sr (РЖХим, 1956, 75268). При опытах употребляют пламенный фотометр Бекмана DU с кислородо-водородным пламенем и фотоумножителем (ширина щели 0,02 *мм*). Для введения поправки на фон определяют эмиссию при $\sim$ 401 *мμ* и вычитают полученное значение из результата определения эмиссии при 403,3 *мμ*. Навеска цемента составляет 1 *г*. Указанным способом определяют Na, K, Sr и Mn без предшествующих хим. разделений в одной пробе р-ра. Б. Товбин

1236. **Отделение рения от ванадия и вольфрама методом ионообменной хроматографии. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7 (10), 64—76

Для отделения Re от V пропускают через колонку с 10 *г* анионита ММГ-1 в OH-форме со скоростью $\leqslant$3 *мл/мин* 100 *мл* 0,3 н. HCl, содержащего $\leqslant$ 75 *мг* V и различные кол-ва Re. При вымывании 100 *мл* 0,3 н. HCl V переходит в фильтрат, а удержанный анионитом Re вымывают 250 *мл* 2,5 н. NaOH. Разделение Re и V может быть осуществлено и на катионите СБС в H-форме. Кислый по конго р-р (100 *мл*) пропускают со скоростью 2—3 *мл/мин* через колонку (диам. 12 *мм*) с 15 *г* катионита. Промывают 150 *мл* подкисленной воды; Re попадает в фильтрат в форме ReO_4^-; V вымывают 100 *мл* р-ра NH_3 (1 : 4).

Для отделения V от W добавляют к 50 *мл* р-ра W(6+) и V (5+) 2,5 *мл* 3%-ной H_2O_2 и HCl до pH 1,0. Окрашенный р-р пропускают через колонку с анионообменной Al_2O_3, откуда V выделяют последовательным вымыванием 25 *мл* р-ра с pH 1,0, содержащего 1 *мл* 3%-ной H_2O_2 и 75 *мл* р-ра HCl с pH 1,0 без H_2O_2. Фильтрат, содержащий комплекс V, после кипячения и охлаждения подкисляют H_2SO_4 и титруют V(5+) солью Fe(2+) с фенилантраниловой к-той. W вымывают из колонки 200 *мл* р-ра NH_3 (1 : 3) и 50 *мл* воды и определяют его в фильтрате известными методами.

Для отделения Re от W сплавляют 0,05—0,15 *г* сплава в Pt-тигле с 3 *г* Na_2CO_3 и 0,5 *г* $NaClO_3$. Плав выщелачивают горячей водой. Р-р, содержащий Na_2WO_4, $NaReO_4$, Na_2CO_3 и NaCl, после нейтр-ции и подкисления HCl по бумажке конго красный пропускают через анионообменную Al_2O_3. Колонку промывают 20 *мл* 0,1 н. HCl. Re вымывают 75 *мл* 0,1 н. HCl. Фильтрат и промывные жидкости, содержащие весь Re, разбавляют до 200 *мл*, к 25—30 *мл* р-ра добавляют 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и после охлаждения *мл* 20%-ного р-ра KSCN или NH_4SCN и 1,5 *мл* 25%-ного р-ра $SnCl_2$ в HCl (1 : 1), разбавляют до 50 *мл* и через 10 мин. определяют роданидный комплекс Re на фотоколориметре или визуально. W вымывают 200 *мл* р-ра NH_3 (1 : 3) и 50 *мл* воды. К фильтрату добавляют 50 *мл* конц. HCl, 10 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и оставляют на 40—60 мин. на бане. После фильтрования и 5-кратной промывки горячим р-ром HCl фильтр с осадком сжигают, прокаливают при 700—800° и после охлаждения взвешивают WO_3. Для подготовки колонки анионообменной Al_2O_3 заполняют цилиндр емк. 250 *мл* 75—100 *г* порошка Al_2O_3, заливают водой и взбалтывают. Через 2 мин. сливают мелкую взвесь. После 5—10-кратного отмучивания Al_2O_3 просушивают и прокаливают 30—40 мин. при 900—1000°. Приготовленная Al_2O_3 пригодна для 50 рабочих циклов. Продажная Al_2O_3 не обладает ионообменными свойствами и ее следует обработать р-ром NH_3 (1 : 3) и 2 н. HCl. Б. Товбин

1237. **Фотометрический анализ с помощью органических реактивов. I. Применение пиридина в качестве основания. II. Фотометрическое определение железа экстрагированием органическими растворителями. Ои** （ジメチルグリオキシムによる鉄の比色定量（有機試薬による比色分析の研究）．第1報．塩基としてピリジンの使用について．第2報．有機溶媒抽出法による比色定量．井大信一），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 10, 1067—1069, 1069—1070 (япон.)

I. Применение пиридина вместо NH_4OH при фотометрич. определении Fe с помощью диметилглиоксима обеспечивает более интенсивную и устойчивую окраску (ср. Analyt. Chem., 1947, 19, № 9, 654—655). Измерения производили при 500 *мμ*.

II. Красный комплекс Fe^{2+} с диметилглиоксимом экстрагируют $CHCl_3$ с применением пиридина в качестве основания. Фотометрированием при 500 *мμ* можно открыть такие малые количества Fe, как 0,1 *γ/мл*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6024. K. Yamasaki

1238. **Спектральное определение железа и магния в алюмосиликатах. Александров С. Н., Шмуляковский Я. Э., Малахова Г. П.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 55—57

Методика разработана для интервала конц-ий 0,04—1% Fe_2O_3 и 0,1—1% MgO. Аналитич. пары линий: Fe 2585 — Si 2532 и Mg 2776 — Si 2532 Å. Образцы порошка, смешанные в отношении 1 : 3 с $BaCO_3$, как со стабилизатором дуги, помещают в канал угольного электрода диам. 2,5 *мм* и глубиной 2,5 *мм*. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 7 *а*, электродном промежутке 3 *мм* и экспозиции 60 сек. Применен средний спектрограф ИСП-22 со щелью 0,015 *мм*. Градуировочные графики строят в координатах ΔS — $\lg C$. Ошибка анализа 10%. Эталоны готовят внесением соединений Fe и Mg в чисто отмытый алюмосиликат с последующим прокаливанием и растиранием смеси. Б. Львов

1239. **Полуколичественное определение малых количеств металлов методом хроматографии на бумаге. I. Никель в соли кобальта. Харасава, Такасу**

(ペーパークロマトグラフイによる微量金屬の半定量的検出に關する研究．第1報．コバルト鹽中の微量ニッケルについて．原澤四郎，高須邦彦)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 2, 173—176 (япон.)

Наиболее чувствительным реактивом для открытия Ni в солях Co методом хроматографии на бумаге является рубеановодородная к-та. Можно обнаружить 1 ч. Ni в 3500 ч. солей Co.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14559. K. Yamasaki

1240. Фотометрическое определение никеля в катализаторах нефтяного крекинга. Блэкуэль, Баниэл, Миллер (Photometric determination of nickel in petroleum cracking catalyst. Blackwell A. T., Daniel Archie M., Miller Jessie D.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1209 (англ.)

Для определения 10—300 γ Ni в форме диметилглиоксимата применен спектрофотометрич. метод. Для маскировки Fe и Al употребляют винную и фосфорную к-ты. Навеску катализатора 2—5 *г* увлажняют водой, добавляют HF для разложения SiO_2 и выпаривают досуха. Добавляют 5 *мл* H_2SO_4 и выпаривают 15 мин. Охлаждают, кипятят 5 мин., разбавляют до 250 *мл*, фильтруют, отбирают аликвотную порцию, содержащую $\leqslant 300$ γ Ni, добавляют 5 *мл* 20%-ной винной к-ты, 2 *мл* H_3PO_4 (1 : 4), разбавляют до 50 *мл* и добавляют 5 *мл* насыщ. водн. р-ра Br_2. Через $\geqslant 1$ мин. добавляют по каплям водн. NH_4OH (1 : 1) до осветления р-ра + + избыток 2 *мл* и охлаждают до $< 20°$. Устанавливают pH на уровне 11,5 ± 0,5 (6 н. NaOH) и добавляют 2 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима. Разбавляют до 100 *мл* и через 15 мин. спектрофотометрируют при 530 *мμ*. Расхождение с результатами весового метода составляет 0,001—0,007%. В. Потапов

1241. К методике фотоколориметрического определения кобальта с нитрозо-Р-солью. Финкельштейн Д. Н., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 6, 648—650

Метод фотоколориметрич. определения Co с нитрозо-Р-солью (Щербов Д. П., Завод, лаборатория, 1949, 15, 1399; Файнберг С. Ю., Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, 1953, 346) видоизменен следующим образом: 1) стандартный р-р Co готовят растворением соли в 0,01—0,05 н. HCl или H_2SO_4 (pH р-ра < 2); 2) при определении 0,002—0,006 *мг* Co в 50 *мл* р-ра на приборе ФЭК-М употребляют 50-*мм* кюветы, 0,02—0,1 *мг* Co 20-*мм* кюветы, 0,06—0,25 *мг* Co 10-*мм* кюветы; 3) в присутствии ~ 10% Cu и 7—10% Ni употребляют удвоенное (10 *мл* 0,2%-ного р-ра) кол-во нитрозо-Р-соли; 4) при отделении Cu и Ni (Малюга Д. П., Ж. аналит. химии, 1947, 2, 323) кипячение с CH_3COONa ведут $\leqslant 5$ мин.; 5) при $> 10\%$ Cu большую часть ее отделяют цементацией на Fe; 6) при большом содержании Ni употребляют меньшую аликвотную порцию р-ра ($\leqslant 4$ *мг* Ni); 7) при ~ 50% Mn перед нейтр-цией исходного кислого р-ра NH_4OH прибавляют 1 *мл* 2%-ного р-ра $NaNO_2$ или Na_2SO_3; 8) при соотношении $Cr_2O_3 : Co > 300$ необходимо разделить Co и Cr путем окисления Cr (3+) до Cr (6+) сплавлением с Na_2O_2: навеску 0,2 *г* сплавляют с 2 *г* Na_2O_2, плав выщелачивают водой, кипятят 10—15 мин., разбавляют горячей водой до ~ 100 *мл*. Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ным р-ром Na_2CO_3, растворяют в 15 *мл* конц. HCl, р-р выпаривают досуха, приливают 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров SO_3. Охлаждают, прибавляют 10—15 *мл* воды, нагревают, фильтруют и далее ведут определение обычным способом. Т. Леви

1242. Новый йодометрический метод определения кобальта, основанный на образовании йодпентаамминокобальт (3+) нитрата. Ялман (New iodometric determination of cobalt based on formation of iodopentamminecobalt (III) nitrate. Yalman Richard G.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 91—93 (англ.)

Для определения Co (2+) предложена р-ция между Co и J_2 в аммиачном р-ре NH_4NO_3, ведущая к образованию йодпентаамминокобальт (3+) нитрата (I). Конечную точку определяют потенциометрически. К 25 *мл* р-ра, содержащего 1—250 *мг* Co, добавляют 25 *г* NH_4NO_3 и 25 *мл* р-ра J_2 (6,3 *г* J_2 и 25 *г* KJ в 1 *л* р-ра); избыток J_2 должен составлять 10—50%. Перемешивают магнитной мешалкой до растворения NH_4NO_3, добавляют 5 *мл* конц. NH_4OH (кислые р-ры предварительно нейтрализуют 6 н. $(NH_4)_2CO_3$, добавляемым до прекращения выделения CO_2). Полученный р-р (pH 9) не следует нагревать или охлаждать. Осаждение I заканчивается через 5 мин. с момента добавления NH_4OH. Избыток J_2 определяют потенциометрич. титрованием 0,1 н. р-ром As (3+) Потенциал в конечной точке титрования составляет + 0,27 *в* (насыщ. к. э.). При определении 3—65 *мг* Co относительная погрешность изменяется в интервале от — 0,60 до —20%. При визуальной оценке конечной точки и употреблении в качестве индикатора крахмала относительная погрешность увеличивается (до — 1,16%). Присутствие O_2 не мешает. Присутствие Cu, Zn, Cd и Ni не мешает, но при наличии Cu титрование в присутствии крахмала невозможно. Cr, Bi, Sn, Al и Fe маскируют тартратом. Mn следует удалять в форме MnO_2. Т. Леви

1243. Открытие углерода методом капельного анализа. Фейгль, Гольдштейн (Nachweis on Kohlenstoff in der Tüpfelanalyse. Feigl F., Goldstein D.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1317—1321 (нем.; рез. англ., франц.)

Твердую пробу спекают с KJO_3 или MoO_3, которые в присутствии C являются хорошими окислителями при сравнительно низких т-рах. Открытие образовавшихся KJ или Mo_2O_3 свидетельствут о присутствии C. Чувствительность соответствует 0,5—8 γ C. При окислении KJO_3 в микропробирку помещают немного твердой пробы, KJO_3 (~ 0,05 *г*), смачивают 1—2 каплями воды и высушивают. Сверху насыпают еще немного KJO_3 и 5 мин. нагревают при 300—400°. По охлаждении добавляют каплю р-ра крахмала и каплю H_2SO_4 (1 : 1). Появление синей окраски указывает на присутствие C. При окислении MoO_3 в пробирку из тугоплавкого стекла (75×7 *мм*) помещают твердую пробу (или высушивают каплю р-ра) и заполняют до половины измельченным MoO_3. Удаляют насосом воздух, и закрытую пробирку в наклонном положении нагревают 1—2 мин. на бунзеновской горелке (сначала верхнюю часть, затем нижнюю). Появление синей окраски в месте соприкосновения пробы с MoO_3 свидетельствует о присутствии C. Н. Герцева

1244. Быстрое определение малых количеств углерода в стали. Икеноэ, Камимори, Амано (鋼中の微量炭素迅速定量方法．池上卓穂．神森大彦，天野明)，鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 9, 958—960 (япон.)

1245. Колориметрическое определение кремния в сталях с применением ионного обмена. Дегтяренко Я. А., Ощаповский В. В., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 107—110

К 0,1 *г* стали прибавляют 7 *мл* HNO_3 (1 : 1), 7 *мл* HCl (1 : 1) и подогревают, р-р переводят в мерную колбу емк. 250 *мл*, доливают водой до метки, перемешивают и дают некоторое время отстояться или часть р-ра фильтруют в сухой стакан. 5 или 10 *мл* р-ра пропускают через колонку с катионитом со скоростью 2—3 *мл/мин*. Колонку промывают 25 *мл* воды порциями по 5 *мл*. Длительность фильтрования и промывания не превышает 5—7 мин. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емк. 50 *мл*, прибавляют 1 *мл*

5 н. H_2SO_4 и 3 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония. Полученный р-р перемешивают и оставляют стоять 10 мин. Затем в колбу добавляют отдельными порциями 4 *мл* 8 н. H_2SO_4, перемешивают и по каплям добавляют 3 *мл* 0,5%-ного р-ра $SnCl_2$. Доводят объем до метки, перемешивают и через 5 мин. измеряют интенсивность окраски в колориметре погружения. Стандартный р-р готовился растворением навески Na_2SiF_6. При фильтровании кислых р-ров, сталей, содержащих небольшие кол-ва Si, кремнекислота не адсорбируется на катионитах СБС, эспатит 1 и вофатит II. В. Сазонова

1246. Титриметрическое определение кремневой кислоты в цементе. Зимний (Miareczkowe oznaczanie kwasu krzemowego w cemencie. Zymny E.), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 6, 152—153 (польск.).

См. РЖХим, 1956, 1154.

1247. Применение азотометрии. IV. Определение азотистой кислоты. Ямагиси, Йокоо (アゾトメトリーの應用. 第4報. 亞硝酸の定量. 山岸正治, 横尾亮), 薬學雑誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 9, 957—958 (япон.; рез. англ.)

Микроопределение HNO_2 (20—300 γ) с успехом осуществлено азотометрич. способом по объему выделяющегося N_2 при взаимодействии сульфамината аммония и HNO_2. При анализе технич. KNO_2 азотометрич. и перманганатным методами получены совпадающие результаты. Сообщение III, РЖХимБх, 1957, № 1. Т. Левина

1248. Улучшение метода Деварда для определения нитратного азота. Льожье, Дальбер, Траншан (Amélioration de la méthode Devarda pour le dosage de l'azote nitrique. Liogier Henri, Dalbert René, Tranchant Jean), Mém. poudres, 1955, **37**, 433—438 (франц.)

Для некоторого сокращения стадий восстановления сплавом Деварда и перегонки применен аппарат Фрея (РЖХим, 1954, 50225) с некоторыми видоизменениями (перегонный аппарат заканчивается трубкой, погруженной в р-р H_2SO_4 в конич. колбе, холодильник удлинен для лучшей конденсации паров). Произведено сравнительное определение N в KNO_3 и в нитроцеллюлозе в видоизмененном аппарате Фрея и в классич. аппарате. Установлено, что KNO_3 легче восстановить, чем нитраты, полученные омылением сложных нитроэфиров (время перегонки при анализе KNO_3 15 мин.). Метод Фрея в применении к нитроцеллюлозе не обеспечивает полного ее восстановления за то же время перегонки (необходимо 30 мин.). Присутствие ацетона значительно замедляет перегонку и для метода с использованием ацетона аппарат Фрея неприменим. Т-ра 120° на выходе колонки недостаточна для устранения конденсации NH_3; при т-ре 130° повреждается соединительная каучуковая трубка. Хорошие результаты получены при работе с взрывчатыми в-вами: время перегонки сокращается до 40 мин. по сравнению с 2 час. 30 мин.— 2 час. 45 мин. при методе Деварда. М. Пасманик

1249. Сульфат гидразина как реактив в объемном анализе (гидразинометрия). VI. Новое объемное определение нитритов, применимое для контроля лекарственных средств. Маркcова, Зыка (Síran hydrazinia jako odměrné činidlo (hydrazinometrie). VI. Nové odměrné stanovení dusitanů vhodné pro kontrolu léčiv. Marxová Irena, Zýka Jaroslav), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 4, 218—221 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Определение нитритов основано на р-ции $N_2H_4 + 2HNO_2 = N_2 + N_2O + 3H_2O$, проходящей количественно в кислом р-ре (5—10% HCl). 3,00—5,00 *мл* 0,005 *M* сульфата гидразина разбавляют ~10%-ной соляной к-той до ~30 *мл* и титруют потенциометрически ~0,01 *M* р-ром исследуемого нитрита. В эквивалентной точке наблюдается значительное изменение потенциала (~300 *мв*). Таким образом можно точно и быстро определить $NaNO_2$ в смесях с KBr, теофиллином, теобромином, кофеином, барбиталом, фенобарбиталом, салицилатом Na, бензоатом Na, хлористоводородным папаверином и экстрактом белладонны. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 19585. Н. Туркевич

1250. Сравнительное изучение фотометрических методов определения фосфора. Изыскание высокочувствительного метода для определения органического фосфора после хроматографирования. Дельсаль, Манхури (Étude comparative des dosages colorimétriques du phosphore. Recherche d'une méthode de haute sensibilité applicable au dosage du phosphore organique dans les spots après chromatographie. Delsal J.-L., Manhouri H.), Bull. Soc. chim. biol., 1955, **37**, № 9-10, 1041—1054 (франц.)

Изучены различные фотометрич. методы и влияние следующих факторов на их чувствительность: нагревания, экстракции органич. р-рителями, длины волны, а также восстановителей (гидрохинон, аминонафтолсульфокислоты, $SnCl_2$, хлоргидрат гидразина, $FeSO_4$ и аскорбиновая к-та). Если устройство спектрофотометра позволяет производить отсчеты при ⩽700 *мμ*, то методом Беренблюма (Berenblum I., Chain E., Biochem J., 1938, **32**, 286—295) можно определить 1—10 γ P при 635 *мμ*. Для определения 0,5—4 γP применяют упрощенный метод с $SnCl_2$, экстрагируют миним. кол-вом *н*-C_4H_9OH и производят отсчеты при 700 *мμ*. Если устройство спектрофотометра позволяет производить отсчеты при 400—900 *мμ*, определение ведут по видоизмененному методу Хорекера (Horecker B. L., J. Biol. Chem., 1940, **136**, 775); после нагревания экстрагируют миним. объемом *н*-C_4H_9OH. Для определения 0,5—4γP отсчеты производят при 800 *мμ*. Метод рекомендуется для определения отношения холестерин : фосфатиды в липопротеидах (после электрофореза на бумаге) и для определения фосфатидов в сыворотке крови. В. Мунтерс

1251. Спектральное определение фосфора в стали. Кремпль, Бертрам (Die spektroskopische Bestimmung des Phosphors im Stahl. Krempl Hans, Bertram Fritz), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 5, 303—309 (нем.)

Спектр возбуждают генератором низковольтной искры с электронным управлением при емкости 6 *мкф*, индуктивности 150 *мкгн* и напряжении 1 *кв*. Линии 2554, 3175, 4019 и 4057 A имеют хорошую концентрационную чувствительность; из них PII 3175 A наиболее подходит для анализа. Из-за больших колебаний в содержании Fe в стали в качестве внутреннего стандарта взят фон. Спектры фотографируют на спектрографе Q-24 при промежуточной диафрагме 0,5 и щели 0,015 *мм*. Оба электрода берут в виде закругленных полированных на концах стержней из анализируемой пробы. Искровой промежуток 4 *мм*, обыскривание 30 сек., экспозиция 180 сек. Приводятся градуировочные графики в интервале конц-ий 0,01—0,86% P для линий PI 2554 и PII 3175A. Применяют также фотоэлектрич. регистрацию спектров при измерении интенсивности неразложенного света, отраженного от грани призмы. Ошибка одного определения ±3%. А. Штейнберг

1252. Доля усвояемой фосфорной кислоты и сельскохозяйственная ценность гранитных почв. Бланше (Taux d'acide phosphorique utilisable et valeur culturale de sols granitiques. Blanchet Robert), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 17, 745—750 (франц.)

Сравнены различные методы определения усвояемого P_2O_5; показано, что для кислых гранитных почв, бедных P_2O_5, результаты, полученные методами Шаминада и Моргана — Барбье, лучше всего отображают сельскохозяйственную ценность данных почв. При употреблении метода Моргана — Барбье рекомендуется для получения сравнимых результатов вести перемешивание строго определенное время. При использовании метода, основанного на экстракции лимонной к-той, результаты определения P_2O_5 превышают кол-ва P_2O_5, усвояемые растениями; при экстракции р-ром $H_2C_2O_4$ извлекаются малоактивные фосфаты. P_2O_5, внесенный в указанные почвы с удобрениями, сохраняет активность при предварительном доведении pH почвы до ~ 7. Т. Леви

1253. **Идентификация озона в атмосфере Лос-Анжелоса. Литман, Марыновский** (Identification of ozone in the Los Angeles atmosphere. Littman Fred E., Marynowski C. W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 819—825 (англ.)

Для концентрирования атмосферного O_3 употребляли силикагель (~ 100 *мл*), находящийся в трубке, охлаждаемой жидким кислородом. Воздух (просасываемый 45 мин. со скоростью 5 *л/мин*) предварительно пропускали через ловушку для вымораживания со спиралями из нержавеющей стали или боросиликатного стекла и затем через фильтр Миллипора. Десорбированный O_3 вытесняли током O_2 (5 *л/мин*), и O_3 идентифицировали по спектру поглощения в УФ-области. Для спектроскопии пользовались спектрографом ARL (1,5 *м*), модифицированным для установки кюветы длиной 50 *см*. В качестве источника УФ-света употребляли Н-лампу Бекмана. Полученный спектр сравнивали со спектрами искусств. смесей O_2 с O_3. Выделенное кол-во O_3 соответствовало 30—45% (из расчета на общее кол-во окислителей). Т. Леви

1254. **Об определении содержания водорода и кислорода в стали методом вакуум-плавки Матоба, Мантани** (眞空加熱法および眞空熔融法による鋼中水素，酸 の定量につ て. 的場幸雄，萬谷志郎)，分析化學. Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 3, 171—188 (япон.)

Обзор. Библ. 138 назв. Ф. С.

1255. **Определение содержания сернистого газа в воздухе полумокрым микроаналитическим методом. Исидзака, Нагано, Хамада** (半濕式亜硫酸ガス小型測定法. 石坂音治，永納秀男，浜田善樹)，名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ., Pharmac. School., 1954, № 2, 31—32 (япон.)

Метод основан на р-ции H_2SO_3 с $KMnO_4$. Ф. С.

1256. **Определение микрограммовых количеств фторидов. IV. Применение комплекса алюминия с эриохромцианином. Макналти, Хантер, Барретт** (The determination of microgram quantities of fluoride. IV. The use of the aluminium-eriochromecyanin complex. Macnulty B. J., Hunter G. J., Barrett D. G.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 4, 368—380 (англ.; рез. нем., франц.)

Эриохромцианин R (I) устойчив при pH 2, но при pH 4,0—6,5 максимум погашения смещается от 4800 до 5200 A и погашение падает во времени. Комплекс I и Al неограниченно устойчив при pH 4,2—7,0; максимум погашения его лежит при 5350 A. Окраска комплекса медленно ослабевает при введении F^- при комнатной т-ре; при 60° процесс заканчивается за 15 мин. Методика определения: к нейтр. р-ру прибавляют 2 *мл* буферного р-ра (32 *г* NH_4Cl + 25 *мл* лед. CH_3COOH + + NH_4OH до pH 4,5; разбавляют до 300 *мл*) и 15 *мл* стандартного р-ра комплекса (последовательно вводят в 450 *мл* воды 13,4 *г* NH_4Cl, 1 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* 0,25%-ного р-ра I в 0,1 *M* HCl, 10 *мл* р-ра Al^{3+} в конц-ии 111 γ/*мл* Al и прибавляют 1,8 *M* NH_4OH до достижения pH 4,5 по pH-метру; доводят до 500 *мл*, вводят кристалл тимола и выдерживают 2—3 дня), доводят до объема 50 *мл*, нагревают в горячей воде 15 мин. при 60°, охлаждают до комнатной т-ры и фотометрируют при 5350 A в ячейке на 1 *см*. Падение погашения по сравнению с пустой пробой сопоставляется с калибровочной кривой, построенной по р-рам, содержащим 0, 4, 8, 12, 16 и 20 γ F^-. Метод позволяет открыть до 0,02 γ/*мл* F и определить 0—20 γ F с точностью до 0,6 γ. Определению мешают те же ионы, что и при определении F с помощью Al-гематоксилинового комплекса (РЖХим, 1953, 9144), при необходимости F сперва отгоняется в виде H_2SiF_6. Обсужден механизм р-ций. Часть III см. РЖХим, 1955, 5827. И. Рысс

1257. **Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. II. Определение ионов хлора. Эрдей, Баньяи** (Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie. II. Bestimmung von Chloridionen. Erdey L., Bányai E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 8, № 4, 395—408 (нем.; рез. русс., англ.)

Метод основан на титровании анионов, вытесняемых ионами Cl^- из суспензий $Hg_2(JO_3)_2$ (**I**), $AgJO_3$ (**II**), $Hg_2C_2O_4$ (**III**), Ag_2CrO_4 (**IV**) или $Ag_2C_2O_4$ (**V**). **I**—**V** готовились обменным разложением соответствующих нитратов с небольшим избытком K_2CrO_4, $Na_2C_2O_4$ или KJO_3 при 70—80° с последующим промыванием осадков водой до достижения постоянной конц-ии хромата, оксалата или йодата в насыщ. осадком промывной жидкости. Для определения Cl^-, нейтрализованный анализируемый р-р энергично взбалтывают с избытком суспензии **I**, **II**, **III**, **IV** или **V**, добавляют для ускорения коагуляции AgCl 1 *мл* 20%-ного или 2%-ного р-ра KNO_3 в случаях анализа соответственно 0,1 н. или 0,01 н. р-ра, разбавляют до 50 *мл*, водой, фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата, а затем собирают 25 *мл* и определяют JO_3^-, CrO_4^{2-} йодометрически, $C_2O_4^{2-}$ — перманганатометрически. Результаты титрования р-ров Cl^- различных конц-ий и различных значений pH хорошо согласуются с теоретич. расчетами. Нижняя граница конц-ии Cl^-, при которой ошибка определения не превышает 1%, составляет при использовании **III**, **IV** и **V** 29 *ммоль/л*, при использовании **I** и **II** соответственно 1 и 2 *ммоль/л*. Границы pH, в которых **III**, **IV**, **V**, **I** и **II** еще могут быть использованы для определения Cl^-, составляют соответственно 1—7; 4,5—7; 2—7; 0—7; 1—7. Наиболее пригодны из перечисленных солей **I** и **II**, так как их применение обеспечивает 6-кратное возрастание титра. **I** особенно пригоден для анализа сильнокислых р-ров. Для анализа более конц. р-ров Cl^- можно использовать **III**, **IV** и **V**. Экспериментально найденные значения произведений растворимости (ПР) **I**—**V** составляют соответственно $2{,}08 \cdot 10^{-}$; $4{,}04 \cdot 10^{-2}$; $3{,}54 \cdot 10^{-3}$; $4{,}12 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}35 \cdot 10^{-2}$. Указанные значения ПР для **I** и **II** на несколько порядков величин превосходят опубликованные данные. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78375. Н. Полянский

1258. **Определение концентрации хлоридов и бромидов методом хронометрического титрования. Никитин Е. К., Пономарева Е. Н.**, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7 (10), 234—245

Особенность метода хронометрич. титрования заключается в установлении начального момента р-ции, фиксируемого секундомером при падении 1 капли р-ра сульфита в пробирку с анализируемым р-ром и момента, называемого концом периода индукции, устанавливаемого по внезапному окрашиванию крахмала за счет J_2, выделяющегося после окисления всего SO_3^{2-}. Для определения конц-ии Br^- смешивают 5 *мл* 0,001 *M*

$K_2S_2O_5$ с 5 *мл* анализируемого р-ра и 1 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала. 1 *мл* смеси титруют в пробирке 1 каплей из бюретки, заполненной смесью равных объемов 0,1 *M* H_2SO_4 и 0,2 *M* KJO_3. При определении Cl^- конц-ию KJO_3 уменьшают в 10 раз, а конц-ию к-ты увеличивают в 20—25 раз. Кран бюретки остается во время титрования открытым настолько, чтобы за 1 мин. вытекало 3—4 капли. Для устранения влияния индикатора на скорость р-ции контрольный р-р готовят без индикатора. К 10 *мл* 0,1 н. HCl прибавляют такой же объем 0,1 н. KOH или NaOH, какой был израсходован при предварительном титровании ее с фенолфталеином. Смесь разбавляют до 100 *мл*. Контрольный р-р Br^- готовят аналогично или растворением точной навески чистой соли. Конц-ию Cl^- вычисляют по ф-ле $c_x = c\,[t_c\,(t_0 - t_x)]\,/\,[t_x\,(t_0 - t_c)]$, где c_x и c — конц-ии исследуемого и контрольного р-ров; t_x и t_c — периоды индукции тех же р-ров; t_0 — то же для контрольной пробы. Погрешность определения Cl^- не более $\pm$ 2,6%.

Б. Товбин

1259. Электрометрическое определение иодидов методом поляризации одного из электродов. М и х а л ь с к и й, Ж у к-К у н а ш е в с к а я (Elektrometryczne oznaczanie jodków metoda polaryzacji jednej z elektrod. M i c h a l s k i E., Ż u k-K u n a s z e w s k a M. Łódź, ŁTN, 1944, 18 s., 2,50 zł) (польск.)

Для титрования применяют прибор, состоящий из двух сосудов: одного с р-ром KJ и другого с насыщ. р-ром $Hg_2(NO_3)_2$. Сосуды соединены электролитич. мостиком, наполненным р-ром KNO_3. В р-ры погружены Pt-электроды, соединенные с гальванометром, который включают при титровании только на краткое время для наблюдения за его показанием. Электрод, погруженный в р-р KJ, представляющий анод, деполяризуется во время титрования. После достижения точки равновесия следует резкое понижение конц-ии ионов J^-, что вызывает поляризацию анода и прекращает ток. Под конец титрования гальванометр может быть включен постоянно (когда его показания приближаются к нулю). Средняя ошибка определения $^1/_{10}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ и $^1/_{250}$ н. р-ров KJ составляет $\sim$ 0,05%; в присутствии хлоридов $\sim$ 0,2%, при наличии $Br^- \sim 1$%.

Aleksy Jagielski

1260. Обнаружение металлических ядов при помощи органических реагентов. Ц е п е л е в и ч, К о ж и б с к и й (Wykrywanie trucizn metalicznych odczynnikami organicznymi. C e p e l e w i c z S a b i n a, K o r z y b s k i R o m a n), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 3, 213—218 (польск.; рез. русс., англ.)

Для обнаружения металлич. ядов в судебно-химическом анализе пробу минерализуют нагреванием с HCl в присутствии $KClO_3$, из полученного р-ра удаляют хлор 10-минутным пропусканием воздуха и выявляют наличие металлов непосредственным действием органич. реактивов. Hg выявляют по сине-фиолетовому окрашиванию, которое образуется после добавления к 1 *мл* исследуемого р-ра 2—3 капель спирт. р-ра дифенилкарбазона (0,1 *г* в 10 *мл* 95%-ного спирта). Ионы Bi, Cu, Zn и As не мешают р-ции. Для обнаружения Bi к 1 *мл* р-ра добавляют 2—3 капли кислого р-ра хлористоводородного цинхонина (I), содержащего KJ (0,1 *г* I растворяют в 10 *мл* воды и добавляют 5 капель 10%-ного р-ра HNO_3 и 1 *мл* 10%-ного р-ра KJ). Оранжевый осадок получается еще при разбавлении 1 : 200 000. Bi можно также обнаружить по выпадению светло-фиолетового осадка при добавлении к 1 *мл* исследуемого р-ра 5—6 капель 0,2%-ного спирт. р-ра метилового красного, а затем 5—6 капель 5%-ного водн. р-ра хлорамина. Предельная конц-ия 1 : 4000. Для обнаружения Cu к 1 *мл* исследуемого р-ра добавляют 2—3 капли 5%-ного спирт. р-ра купрона и несколько капель аммиака (выпадает зеленый осадок). Можно также к 1 *мл* точно нейтрализованного р-ра добавить 4—5 капель 5%-ного р-ра 8-оксихинолина в 10%-ной CH_3COOH и 4—5 капель 25%-ного р-ра KCN (образуется красное окрашивание). Ионы Bi, Hg, Zn и As не мешают р-ции.

Н. Туркевич

1261. Применение фотометрии при флотации, при отделении руд мокрым путем и при определении ценных металлов. Ж и в а н о в и ч (Primena fotometrije i flotaciji, u mokrom separiranju ruda i u analizama plemenitih metala. Ž i v a n o v i ć D u š a n), Technika, 1956, **11**, № 7, 1010—1017 (хорв., рез. нем.)

Для определения Cu в породах, рудах и флотационных концентратах используют фотометрич. метод, основанный на растворении пробы в смеси H_2SO_4 и HNO_3, испарении р-ра досуха, растворении остатка в воде, добавлении аммиака и фотометрировании при длине волны 7200 A. Свинец определяют фотометрически при 4200 A прибавлением Na_2S в присутствии ацетатного буферного р-ра pH 4,6 и р-ра желатины. Для определения W в рудах его переводят сначала в Na_2WO_4 и после прибавления NH_4SCN и $SnCl_2$ фотометрируют при 4200 A.

Н. Туркевич

1262. Некоторые усовершенствования в области ускоренного анализа железа и стали. М а э к а в а, К и к у т и, К о м а ц у, К а т о (鐵鋼分析の迅速化に關する一，二の改良．前川静爾，菊地安藏，小松文彦，加藤清敏），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 9, 963—965 (япон.)

1263. Быстрое определение некоторых элементов в углеродистой стали. С а т о, Й о с и к а в а, М а ц у м о т о (炭素鋼の系統的迅速分析法に就て．佐藤武彦，吉川貞治，松本俊郎），鐵と鋼， Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 9, 962—963 (япон.)

Описываются методы определения Si. Mn, P, Cu, Ni, Cr и Mo в углеродистой стали.

Ф. С.

1264. Спектральный анализ титана и его сплавов на азот, водород и кислород. С в е н т и ц к и й Н. С., С у х е н к о К. А., Г а л о н о в П. П., Ф а л ь к о в а О. Б., А л п а т о в М. С., Т а г а н о в К. И., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 668—673

Описано определение N, O и H в сплавах Ti, а также H в порошкообразном Ti. Съемки производили на спектрографе ИСП-51 (с камерой *f* = 270 *мм* в случае N и O и с камерой УФ85 *f* = 1300 *мм* в случае H); употребляли спектральные пластинки тип III (N и O) и пленку панхром 250 ед. ГОСТ (H). В качестве источников возбуждения испытывали низковольтную конденсированную искру и единичные импульсы высоковольтного и низковольтного разрядов конденсаторов. Для N лучшие результаты получены с первым источником, для O и H— с третьим. N и O определяли в атмосфере чистого He (700 и 500 *мм* рт. ст. соответственно), а H — на воздухе. Эталонами служили литые образцы Ti, проанализированные на N химически, а на O и H методом горячей экстракции. Ширина щели 0,015 *мм* (N), 0,02 *мм* (O) и 0,07 *мм* (H). Экспозиция в случае N 1 сек. Аналитич. пары для N— N II 3994, 995/TiI 3889, 954A и TiI 3998, 640 A. При анализе на O сравнивали интенсивности линий OII 4705, 32 и OII 4596, 13A и фона. В случае H измеряли почернение линии H 6563 A. Погрешность определения N $\pm$25%, O $\pm$20—40% (по мере повышения энергии разряда интенсивность линий O сначала растет, а затем начинает падать), H — для прогретых образцов $\pm$8,8%, для непрогретых $\pm$15,5%. Для определения H в порошкообразном Ti применяли брикетированные элек-

троды. Эталонные брикеты готовили из порошков гидрида Ti и Cu. Погрешность ±10—13%. А. Штейнберг

1265. **Анализы специальных видов керамического сырья. I. Анализ окиси титана. Плоцек** (Rozbory zvláštních keramických surovin. I. Rozbor kysličníku titaničitého. Plocek Ladislav), Sklář a keramik, 1956, **6,** № 5, 112—114 (польск.)

Определение TiO_2 производят методом с применением Zn-амальгамы; определение примеси Fe_2O_3— с помощью HF и H_2SO_4; Sb_2O_3 определяют с помощью $TiCl_3$ в смеси H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$; SO_2 и P_2O_5— новыми комплексометрич. методами. Е. Стефановский

1266. **Фотометрическое определение алюминия, железа и титана в цементах. Вальраф** (Kolorimetrische Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Zementen. Wallraf Maria), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9,** № 5, 186—194 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны фотометрич. методы, пригодные для определения Al_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2 в цементе. Для анализа употребляют солянокислый фильтрат после отделения SiO_2. Метод определения Al основан на образовании с эриохромцианином при pH 3,8 в ацетатном буферном р-ре (I) при маскировке Fe и Mn тиогликолевой к-той водорастворимого красно-фиолетового соединения с λ(макс.) 530 *мμ*. Fe(3+) с сульфосалициловой к-той, при pH 3—4 в среде I, образует красное водорастворимое соединение с λ (макс.) 495 *мμ*, а в щел. р-ре — желтое окрашенное соединение с λ (макс.) 424 *мμ*. Ti с сульфосалициловой к-той в среде I при pH 3—5 образуют желтое водорастворимое соединение с λ (макс.) 340 *мμ*. Все определения, точность которых не уступает таковой стандартного метода, продолжаются 60 мин. Б. Товбин

1267. **К вопросу определения церусита в рудах и породах. Овнич** (Doprinos k določevanju ceruzita v rudah in jalovinah. Ovnič Valentin), Kemija u industriji, 1956, **45,** № 5, 96—98 (хорв.; рез. нем.)

Минерал или породу измельчают до величины зерна <0,06 *мм* и высушивают при 110°. Из 0,5—2,5 *г* пробы экстрагируют церусит кипячением с 200 *мл* р-ра ацетата аммония с pH 5—5,5 (120 *мл* NH_4OH, уд. в. 0,91, 170 *мл* воды и 175 *мл* 80%-ной уксусной к-ты) в течение 1 часа. Смесь охлаждают до 20°, дополняют водой до 500 *мл* и фильтруют через двойной сухой фильтр. В 100 *мл* фильтрата определяют Pb электролитически (70°, 1,5 *а*, 20 мин. после подкисления серной к-той. Н. Туркевич

1268. **Методика определения гидрологической кислотности. Рошик** (Metodyka oznaczania kwasowości hydrolitycznej. Roszyk Eligiusz), Roczn. nauk rolniczych, 1955, **A 71,** № 2, 310—314 (польск.)

Произведены сравнительные исследования двух модификаций метода Каппена для определения гидролитич. кислотности почвы, основанного на встряхивании в течение часа 100 *г* воздушно-сухой почвы с 250 *мл* 1 н. $Ca(CH_3COO)_2$ с последующим титрованием фильтрата 0,1 н. NaOH по фенолфталеину. Согласно одной из этих модификаций (Петербургский, Практикум по агрохимии. М., 1952, стр. 145), достаточно 40 *г* почвы и 100 *мл* $Ca(CH_3COO)_2$; согласно другой, возможна замена р-ра $Ca(CH_3COO)_2$ р-ром CH_3COONa. Исследования проведены с четырьмя видами почв: песчаной, песчано-глинистой, глинисто-песчаной и глинистой. Установлено, что как исходный метод, так и его модификации дают примерно одинаковые результаты. Попутное исследование метода, основанного на электрометрич. титровании, показало, что этот метод дает более высокие результаты. И. Гуревич.

1269 К. **Анализ легких металлов. Изд. 3-е расшир. и перераб. Гинсберг** (Leichtmetallanalyse. 3. wes. verb. und neubearb. Aufl. Ginsberg Hans. Berlin, de Gruyter, 1955, XIX, 283 S., 28.80 DM) (нем.)

1270 К. **Микрохимическое определение минералов. Рост** (Mikrochemické určování nerostu. Rost Rudolf. Praha, SPN, 1956, 218 (1) s., 17, 20 Kčs.) (чеш.)

См. также: Полярография 47Бх. Хроматография 593; 840Бх. Технич. анализы 1902, 1954, 1956, 2343, 2886, 2888, 3120. Др. вопр. 380, 664, 672; 2390; 22Бх, 35Бх, 39Бх, 51Бх, 103Бх, 108—111Бх, 114Бх, 117Бх, 125—127Бх, 467Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

1271. **Успехи количественного элементарного анализа. Сообщение I. Углерод, водород, кислород. Кайнц** (Zur neueren Entwicklung der quantitativen organischen Elementaranalyse. I. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff. Kainz G.), Österr. Chem.-Ztg., 1956, **57,** № 15—16, 216—221 (нем.)

Обзор. Библ. 67 назв. А. Бусев

1272. **Экспериментальные ошибки в микроанализе. Ито, Такахаси** (元素分析の實驗誤差について. 伊東保二，高橋亂子），名古屋市立大學藥學部紀要， Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1954, № 2, 15—17 (япон.)

Обсуждаются возможные эксперим. ошибки при микроаналитич. определении C, H и N в органич. соединениях. Ф. С.

1273. **Применение пятиокиси ванадия в микроаналитическом определении углерода и водорода. Сюдзи** (五酸化バナジウムを用いる炭水素微量元素分析法．廣岡脩二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75,** № 2, 236—237 (япон.)

1274. **Определение серы путем мокрого сожжения при помощи хлорной кислоты. Бетге** (Determination of sulfur by wet combustion with perchloric acid. Bethge Per Olof), Analyt. Chem., 1956, **28,** № 1, 119—122 (англ.)

Затруднения, возникающие при определении S в пробах древесины и пульпы по методу Гроте и Крекелера (W. Grote, H. Krekeler, Angew. Chem. 1933, **46,** 106), могут быть устранены путем применения мокрого сожжения с $HClO_4$ и HNO_3. К пробе в колбе емк. 50 *мл* (А) добавляют через сборник для флегмы (СФ) 5 *мл* смеси к-т (40 *мл* $HClO_4$, уд. в. 1,69, + 60 *мл* HNO_3, уд. в. 1,40); верхний конец СФ соединяют с шариковым холодильником и газопромывателем, в последнем находится вода или 3%-ный р-р H_2O_2. Колбу А нагревают на микрогорелке до выделения нитрозных газов, через 5 мин. закрывают кран над колбой А и нагревание продолжают до тех пор, пока вся HNO_3 не соберется в СФ. После окисления пробы и охлаждения аппарата жидкость из СФ спускают в колбу А и HNO_3 отгоняют в СФ. В колбу А после охлаждения добавляют 8 *мл* HBr (уд. в. 1,49), нагревают до паров Br_2 и образовавшуюся H_2SO_4 (присутствующую в колбе в смеси с $HClO_4$, продуктами разложения $HClO_4$ и небольшим кол-вом HNO_3) восстанавливают до H_2S. Для этого применяют описанный ранее метод (РЖХим, 1954, 29325); в колбу для титрования (Б) вводят 15 *мл* 5 *M* H_3PO_4, эвакуируют, в поглотительную склянку вводят 20 *мл* 3 н. NaOH. Колбу Б соединяют с аппаратом; в колбу А добавляют 7 *мл* восстановительной смеси (160 *мл* HJ, уд. в. 1,60 + 45 *мл* 50%-ной H_3PO_2+

+160 *мл* HCl, уд. в. 1,19, кипятят 1 час в атмосфере N_2 или CO_2), присоединяют ее к аппарату, и содержимое колбы А кипятят 15 мин. в атмосфере N_2. H_2S поглощается р-ром NaOH; в поглотитель через холодильник вводят 15 *мл* ~0,01 н. р-ра J_2, 1 мин. встряхивают и оттитровывают избыток J_2 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Кол-во S (в %) вычисляют по ф-ле $x = 1603\,(b - a)\,n/w$, где b и a — соответственно кол-во р-ра $Na_2S_2O_3$, расходуемого на титрование 15 *мл* р-ра J_2 при опыте, n — нормальность р-ра $Na_2S_2O_3$, w — навеска (в *мг*). Т. Леви

1275. **О полумикроопределении гетероциклически связанной серы в серусодержащих органических соединениях. Каньян, Каньян** (Sur le semi-microdosage du soufre hétérocyclique dans les composés organiques soufrés. Cagniant Denise, m-me, Cagniant Paul), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 765—768 (франц.)

Ранее описанный метод (Elek A., Hill D. W., J Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3479) использован для колич. окисления серусодержащих соединений с последующим полумикроопределением сульфата бензидина (Friedrich A. La pratique de la microanalyse organique quantitative, Paris, Dunod, 1939, 203). Для минерализации в микробомбу вносили 25 *мг* глюкозы, 200 *мг* порошкообразного KNO_3, 15—30 *мг* образца и 1,5 *г* Na_2O_2. После сожжения и охлаждения содержимое бомбы переносили в фарфоровый тигель с ~25 *мл* воды. Р-р и промывные воды переносили в колбу с 2,8 *мл* конц. HCl и 2 каплями р-ра бромфенолового синего и разбавляли до 100 *мл* промывной водой из тигля. 25 *мл* полученного р-ра выпаривали на водяной бане до суха, по охлаждении приливали по каплям (при размешивании) 20 *мл* р-ра хлоргидрата бензидина, и через 20 мин. фильтровали; осадок на фильтре промывали водой, спиртом, 1 *мл* спирт. р-ра $AgNO_3$ и спиртом. В стакан с 25 *мл* воды, 2—3 каплями смешанного индикатора (метиловый красный, метиловый голубой) добавляли 2—3 капли 0,02 н. к-ты и 0,02 н. р-р щелочи до перехода окраски индикатора в зеленую, вносили фильтр с осадком и после кипячения титровали 0,02 н. р-ром щелочи до устойчивой зеленой окраски. В аналогичных условиях проводили контрольный опыт. Погрешность метода 0,62%. Метод применим для анализа галоидопроизводных гетероциклич. соединений, содержащих серу. Т. Лунина

1276. **Анализ креймнийорганических соединений. Сообщение 17. Качественный анализ технических алкокси- и ароксисиланов. Крешков А. П., Шемятенкова В. Т. Сообщение 18. Фотоколориметрический метод определения кремния в силикатах, полученных на основе кремнийорганических соединений. Крешков А. П., Глудина Н. И.** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 67—72; 73—76

17. Для открытия ароксисиланов использована р-ция переэтерификации, происходящая по ур-нию $(C_6H_5O)_4Si + 4C_2H_5OH \rightleftarrows (C_2H_5O)_4Si + 4C_6H_5OH$. 5—40 *мг* феноксисилана (I) нагревают с 1—2 *мл* C_2H_5OH 10—15 мин. на водяной бане; продукт переэтерификации **I** реагирует с медно-аммиачным комплексом (**II**), HNO_3, бромной водой (**III**), конц. NH_4OH в присутствии **III** или $Ca(ClO)_2$ с образованием характерных окрасок или осадков. Открываемый минимум 0,08—20 *мг*. C_6H_5OH в **I** определяют действием на бензольный р-р навески **III**, HNO_3, $FeCl_3$, **II** и др. $SiCl_4$ в тетраэтоксисилане или тетраметоксисилане определяют на основе р-ции с HJ или J^- по выделению J_2. 1—2 *мл* анализируемого р-ра нагревают с 2—3 каплями HJ в пробирке, покрытой крахмальной бумажкой или фильтром, пропитанным р-ром $Hg(NO_3)_2$. Красная окраска бумаги, пропитанной $Hg(NO_3)_2$, указывает на присутствие этокси- и метоксисиланов, бурая — на присутствие $SiCl_4$. $SiCl_4$ можно открыть также на основе р-ций с $C_6H_5NH_2$, р-ром тетраметилдиаминобензофенона в $C_6H_5NH_2$, с водой, по замедлению р-ции алкоксисиланов с $K_2Cr_2O_7$ и HNO_3 и т. д. Метокси- и этоксисиланы в смеси с $SiCl_4$ обнаруживают р-цией с бурой. C_2H_5OH и CH_3OH при взаимодействии с $Fe_2[Fe(CN)_6]$ (бумажка, пропитанная спирт. р-ром комплексной соли и высушенная) дают красную окраску.

18. Для фотометрич. определения Si (в силикатах, полученных из кремнийорганич. соединений) по поглощению молибденовой сини в качестве восстановителя предложен насыщ. р-р смеси Na_2SO_3 и Na_2SO_4. Навеску (0,00008 *г/мл* SiO_2) растворяют в 15 *мл* 10%-ного р-ра KOH и разбавляют; 5—15 *мл* полученного р-ра обрабатывают 5 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ в 10%-ной CH_3COOH, прибавляют 5 *мл* р-ра восстановителя, нагревают 5 мин. и охлаждают р-р молибденовой сини. Обрабатывают 20 *мл* р-ра глицерина (20 *г/л* $(NH_4)_2C_2O_4$, 20 *г/л* Na_2CO_3, 150 *мл/л* глицерина), разбавляют до 100 *мл* и через 1 час фотоколориметрируют при 650—700 *мμ*. Т. Леви

1277. **Об определении гидроксильных чисел методом ацетилирования уксусным ангидридом. Хаушильд, Зингер, Пти** (Sur la determination des indices d'hydroxyles par la méthode d'acétylation à l'anhydride acétique. Hauschild Rémi, Singer Klaus, Petit Jean), Bull. Soc. chim. France, № 5, 768—772 (франц.)

Изучено влияние т-ры, продолжительности р-ции и кол-в реагента при определении гидроксильных чисел первичных и вторичных одно- и многоатомных спиртов модифицированным методом Мейера (Meier K., Farbe und Lack, 1951, **57**, № 10, 437—439). К испытуемому р-ру добавляли смесь $(CH_3CO)_2O$ (чистота ⩾98%) и пиридина (1 : 10); нагревали 1 час до 90—100°, охлаждали, добавляли при перемешивании небольшими порциями воду, по окончании гидролиза охлаждали и оттитровывали CH_3COOH спирт. 1 н. р-ром KOH по фенолфталеину. Параллельно вели контрольный опыт. Установлено, что 100—200%-ный избыток $(CH_3CO)_2O$ недостаточен; для получения точных результатов, избыток $(CH_3CO)_2O$, в зависимости от исследуемого спирта, должен составлять 103—620%. При анализе многоатомных спиртов требуется более продолжительное нагревание, время которого устанавливают предварительными опытами. Т-ра ацетилирования должна составлять 90—100° при изучении спиртов, кипящих при ⩾110°. Т. Лунина

1278. **Отчет о рекомендуемых спецификациях на аппарат для микрохимического определения алкоксильных групп.**— (Report on recommended specifications for microchemical apparatus alkoxyl.—), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 112—115 (англ.)

Опытным путем установлено, что при определении алкоксильных групп наиболее точные результаты получают при применении аппарата Кларка; приведены спецификации на аппарат Кларка, пригодный для микро- и полумикроопределений. При объемном окончании анализа пользуются аппаратом, состоящим из колбы с боковым отводом, холодильника с газопромывателем, вводной трубки, змеевика и приемника. При весовом окончании анализа змеевик и приемник заменяют спец. приемником. Газопромыватель состоит из двух отделений, соединенных капиллярной трубкой. Т. Леви

1279. **Определение степени ненасыщенности путем катализированного кислотой бромирования. Берн, Джонсон** (Unsaturation determination by acid-catalyzed bromination. Byrne Robert E., Jr., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 126—129 (англ.)

Метод определения степени ненасыщенности органич. соединения, основанный на бромировании р-ром Br_2 в CH_3OH (Kaufman H. P. Studien auf dem Fettgebiet. Berlin, Verlag Chemie, 1935), модифицирован путем изменения состава бромирующего агента для повышения его стабильности и получения более воспроизводимых результатов. Для приготовления реактива 2,5 *мл* Br_2 добавляют к смеси из 300 *мл* воды, 300 *мл* CH_3OH, 100 *г* NaBr и 10 *мл* конц. HCl и полученный р-р разбавляют CH_3OH до 1 *л*. В конич. колбу вводят 5—10 *г* NaBr, 50 *мл* реактива и пробу ($\leqslant$3,5 *мэкв* ненасыщ. соединения); при необходимости разбавления пробы в качестве разбавителя употребляют CH_3OH, C_2H_5OH, ацетонитрил, диизопропиловый эфир, CH_3COOH и воду. Смесь выдерживают $\leqslant$2 час. (в зависимости от типа соединения), добавляют 50 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 15%-ного р-ра KJ и титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ до исчезновения желтой окраски. Параллельно ведут контрольный опыт. Ряд ненасыщ. соединений (2-бутил-1-октен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, диизобутилен, додецен, тетрадецен, триизобутилен, аллилацетон, бутилиденацетон, 2,8-диметил-3,6-нонадиен-5-он, 5-этил-3-нонен-2-он, фурфурол, 2,4-гексадиенал, ненасыщ. к-ты и эфиры с сопряженными двойными связями и соединения, с двойными связями, смежными и эфирными связями) не могут быть определены с удовлетворительной точностью при применении описанного метода. Т. Леви

1280. **Идентификация органических веществ. X. Идентификация сульфидов. Вечержа, Петранек** (Identifikace organických látek. X. Identifikace sulfidu. Večeřa Miroslav, Petránek Jaromír), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 240—245 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 912—919 (нем.; рез. русс.)

При исследовании производных тиоэфиров изучены свойства сульфилиминов (**I**), получаемых взаимодействием органич. сульфидов (**II**) с Na-солью N-хлор-*n*-толуолсульфамида (хлорамина Т) (**III**). На модельных в-вах, дибутилсульфиде и дибензилсульфиде (**IV**), устанавливали влияние р-рителей и продолжительности р-ции на выходы. Наибольшие выходы **I** (75—87%) были достигнуты следующим способом. Смешивают 0,005 *M* р-ры **II** и **III** в 10 *мл* CH_3OH, р-ритель отгоняют и остаток промывают 5 *мл* 2 н. р-ра NaOH и 20 *мл* воды. Продукт растворяют на водяной бане в 10 *мл* толуола, фильтруют, прибавляют циклогексан до помутнения и оставляют для кристаллизации. В качестве побочных продуктов при взаимодействии **IV** и **III** получены дибензилсульфоксид и *n*-толуолсульфамид. Получены **I** из следующих **II**; ниже приведены т-ры плавления; эвтектические т-ры (ЭТ) со стандартными в-вами: ацетанилидом (**V**), бензилом (**VI**), фенацетином (**VII**) и дициандиамидом (**VIII**); показатели преломления расплавов **I** (Kofler L., Kofler A. Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck, Universitätsverlag Wagner, 1948). Для измерения эвтектической температуры вещества смешивали в соотношении 1 : 1. Диметил т. пл. 158,5—159°, ЭТ **VII** 116° $n^{182-188^\circ}D$ 1,5309; метил-этил т. пл. 131,5—132,5°, ЭТ **VII** 106°, $n^{156-158^\circ}D$ 1,5309; диэтил т. пл. 144,5—145,5°, ЭТ **VII** 109°, $n^{165-167^\circ}D$ 1,5217; метил-*н*-пропил т. пл. 104—105°, ЭТ **VI** 75°, ЭТ **V** 74°, $n^{127-130^\circ}D$ 1,5309; метилизопропил т. пл. 114—115,5°, ЭТ **V** 77°, $n^{135-138^\circ}D$ 1,5309; метил-*н*-бутил т. пл. 87—88°, ЭТ **VI** 68°, $n^{105-107^\circ}D$ 1,5209; метилизобутил т. пл. 120—121°, ЭТ **V** 81°, $n^{133-136^\circ}D$ 1,5217; этил-*н*-пропил т. пл. 104—105°, ЭТ **VI** 78°, ЭТ **V** 74°, $n^{110-114^\circ}D$ 1,5309; этилизопропил т. пл. 116,5—117,5°, ЭТ **V** 75°, $n^{140-141^\circ}D$ 1,5217; этил-*н*-бутил т. пл. 87—88°, ЭТ **V** 63°, ЭТ **VI** 67°, $n^{92-95^\circ}D$ 1,5309; этилизобутил т. пл. 108—109°, ЭТ **V** 70°, $n^{120-122^\circ}D$ 1,5217; ди-*н*-пропил т. пл. 110—111,5°, ЭТ **V** 72°, $n^{120-123^\circ}D$ 1,5217; *н*-пропилизопропил т. пл. 107—108°, ЭТ **V** 72°, $n^{128-129^\circ}D$ 1,5217; диизопропил т. пл. 117,5—118,5°, ЭТ **V** 76°, $n^{132,5-134,5^\circ}D$ 1,5217; пропилизобутил т. пл. 99—100°, ЭТ **VI** 69°, ЭТ **V** 65, $n^{105-107,5^\circ}D$ 1, 5217; изопропилизобутил т. пл. 102—103°, ЭТ **VI** 73°, ЭТ **V** 70°, $n^{108,5-110^\circ}D$ 1,5217; изопропил-*втор*-бутил т. пл. 96—97°, ЭТ **VI** 71,5°, ЭТ **V** 67°, $n^{120-123^\circ}D$ 1,5217; ди-*н*-бутил т. пл. 64°, ЭТ **VI** 51°, $n^{86-88^\circ}D$ 1, 5217; *н*-бутил-*втор*-бутил т. пл. 75—76°, ЭТ **VI** 61°, $n^{100-102^\circ}D$ 1,5217; диизобутил т. пл. 133,5—134,5°, ЭТ **VII** 105°, $n^{163-165^\circ}D$ 1,4953; изобутил-*втор*-бутил т. пл. 95—96°, ЭТ **VI** 73, $n^{112-114^\circ}D$ 1,5151; пентаметилен т. пл. 148,5—149°, ЭТ **VII** 109°, $n^{172-174^\circ}D$ 1,5427; дибензил т. пл. 192—193°, ЭТ **VIII** 168°, $n^{220-222^\circ}D$ 1,5309. Jiří Horáček

1281. **Применение окисления перманганатом для идентификации некоторых ароматических кислот. Кордье** (Utilisation de l'oxydation permanganique à l'identification de certains acides aromatiques. Cordier Paul), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **94**, № spécial, 33—40 (франц.)

При окислении α-этиленовых к-т $KMnO_4$ образуются α-кетокислоты, которые идентифицируют по цветной р-ции с $FeCl_3$. Окисление выполняют при 18—20° в присутствии $NaHCO_3$ или в спирт. р-ре, добавляя по каплям рассчитанное кол-во 2%-ного $KMnO_4$. Осадок MnO_2 отфильтровывают, подкисляют р-р разб. HCl, добавляют $(NH_4)_2SO_4$ и из водн. р-ра экстрагируют эфиром органич. в-ва. Промывают, эфир выпаривают, растворяют остаток в спирте и добавляют несколько капель р-ра $FeCl_3$. В зависимости от природы к-ты в исходном анализируемом р-ре после добавления $FeCl_3$ появляется зеленая, красная или яркофиолетовая окраска. Описанный метод использован для изучения превращений бензилбензальянтарной к-ты, происходящих при нагревании в щел. среде или же в присутствии $(CH_3CO)_2O$ и ведущих к перемещению двойной связи. Установлено, что дегидратация α-бензил-α-оксилевулиновой к-ты сопровождается отщеплением Н от α-углеродного атома по отношению к карбонильной группе. Кроме того, уточнено строение γ-кетоэтиленовых к-т и их лактонов. Метод применим для определения положения двойной связи в молекуле, а следовательно, и для изучения ее перемещения под действием реактивов. Н. Полянский

1282. **Изучение методов определения кислот и эфиров стиролизованного масла с помощью радиоактивных индикаторов. Бабалек, Брадфорд, Льютнер, Акияма** (Radiotracer studies of analytical methods for styrenated oil acids and esters. Bobalek E. G., Bradford J. R., Leutner Fred, Akiyama Robert), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 906—908 (англ.)

Большинство аналитич. методов для стиролизованных лакокрасочных связующих оказываются непригодными для идентификации нейтр. полистирола и сополимера стирола с к-тами масел; точная хим. природа такого сополимера до сих пор неизвестна. Исследован метод фракционирования сополимеров, основанный на различной растворимости Са-мыл стирола и нейтр. полистирола во влажном этилацетате. При опытах пользовались полимерами, приготовленными из стирола, меченного по месту α-углерода C^{14}. Описано разложение и фракционирование стиролизованной смолы; получена смола, содержащая большую часть полимера в форме почти нейтр. полистирола; в этом случае

можно отделить $\geqslant$90% к-т с содержанием $\leqslant$25% полистирола; последний отделяют от к-т повторным переосаждением с Са в насыщ. водой этилацетате.

Б. Шемякин

1283. **Идентификация микрограммовых количеств L-арабинозы и L-фукозы с помощью микроскопа. Прямой синтез кристаллических производных 2,4-динитрофенилгидразона и 1,1-дифенилгидразона способом, основанным на диффузии растворителя. Сикор, Уайт** (Microscopic identification of microgram quantities of L-arabinose and L-fucose. Direct synthesis of crystalline 2,4-dinitrophenylhydrazone and 1,1-diphenylhydrazone derivatives by solvent diffusion technique. Secor Geraldine E., White Lawrence M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1998—1999 (англ.)

Усовершенствован метод прямого синтеза и идентификации 2,4-динитрофенилгидразона L-арабинозы (I) (РЖХим, 1956, 13284) и разработан аналогичный метод идентификации I и *l*-фукозы (II) в форме их 1,1-дифенилгидразонов. Опыты вели с описанным ранее прибором. Высушенное пятно, оставшееся после нанесения р-ра I, смачивают 4—5 порциями реактива (смесь 2,4-динитрофенилгидразин-этилацетат), вносят в углубление предметного стекла 0,5—0,6 *μл* пиридина и герметизируют прибор. По прошествии 16—24 час. I дает тонкие желтые иглы (чувствительность 5 γ), II — скопления плоских желтых кристаллов с зазубренными краями (чувствительность 50 γ); D-галактоза — прозрачный желтый гель, иногда переходящий в кристаллич. состояние (чувствительность 25 γ). При опытах с 1,1-дифенилгидразином применяют реактив (к 0,25 *ммолям* хлоргидрата прибавляют 0,25 *ммоля*, порошкообразного безводн. CH_3COONa; смесь хранят в эксикаторе), избыток которого наносят на высушенное пятно сахара, переворачивают предметное стекло для удаления избытка реактива, затем в углубление предметного стекла вносят 1 *μл* 70%-ного C_2H_5OH и герметизируют прибор. I через 0,02—2 часа дает небольшие белые скопления блестящих нитей (чувствительность 1—3 γ), II через 0,08—2,5 часа — белые, плотные, разделенные на сегменты, скопления тонких игл (чувствительность 10 γ), D-рибоза через 0,1—2 часа — бесцветные стержневидные кристаллы (чувствительность 75 γ).

Т. Леви

1284. **Определение аскорбиновой кислоты в присутствии кислого сульфита натрия. Дудзик** (Oznaczanie kwasu askorbinowego obok kwaśnego siarczynu sodowego. Dudzik Zygmunt), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 3, 225—231 (польск.)

Метод определения аскорбиновой к-ты (I) основан на ее окислении при помощи пергидрола (II) до щавелевой к-ты, осаждении последней в виде Са-соли и титровании при помощи $KMnO_4$. 10 *мл* р-ра (~1 *г* в 100 *мл*) смешивают с 70 *мл* воды и 1 *мл* II и нагревают 15 мин. на водяной бане (80°). После добавления 2 *мл* 10%-ного р-ра аммиака, а также горячей смеси 2 *мл* 10%-ного р-ра $CaCl_2$ и 5 *мл* воды нагревают исследуемый р-р еще 1 час при 80°. Осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в разб. H_2SO_4. Титруют при 80° 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Метод ценен тем, что одновременно определяется дегидроаскорбиновая к-та, а наличие в препарате $NaHSO_3$ не мешает определению. **1 *мл*** 0,1 н. $KMnO_4$ соответствует 0,017612 *г* I.

Н. Туркевич

1285. **Спектрофотометрическое изучение некоторых 2,4-динитрофенилгидразонов. Джонс, Холмс, Селигман** (Spectrophotometric studies of some 2,4-dinitrophenylhydrazones. Jones Louis A., Holmes Joseph C., Seligman Robert B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 191—198 (англ.)

При спектрофотометрич. изучении 40 2,4-динитрофенилгидразонов (I) алифатич., олефиновых, ароматич., гетероциклич. альдегидов и кетонов в УФ- и видимой области установлено, что полученные спектры поглощения в нейтр. и щел. среде могут быть использованы для определения характера родственных карбонильных соединений. При использовании нейтр. р-ров к навеске I добавляли $CHCl_3$ до конц-ии I~$2\cdot10^{-4}$ *г/мл*. Аликвотную порцию полученного р-ра разбавляли до конц-ии I ~10 *γ/мл* I. Для приготовления щел. р-ра р-р в $CHCl_3$ разбавляли спирт. 0,25 н. NaOH до конц-ии ~10 *γ/мл* I. Алифатич. альдегиды отличали от алифатич. кетонов по скорости изменения оптич. плотности р-ров соответствующих I в щел. р-ре. При изучении поглощения I в ИК-области применяли метод с KBr (Scheidt U., Reinwein H., Z. Naturforsch., 1952, **76**, 270; Stimson M. M., O'Donnell M. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1807). Установлено, что характер полосы поглощения в области 3—3,1 *μ* группы N—H I может быть использован для отличия альдегидов от кетонов; по характеру полосы поглощения группы C—H определяли, является ли данный I производным алифатич. или ароматич. карбонильного соединения. Олефиновые и фурановые производные имеют характеристич. полосы поглощения, облегчающие их идентификацию.

Т. Лунина

1286. **Отделение ацетальдегида от винилацетата хроматографическим методом и разработка быстрого метода его определения. Фреден, Эксихоф** (Separarea acetaldehidei din acetatul de vinil pe cale cromatografica şi elaborarea unei metode rapide pentru dozarea ei. Frehden O., Ecsichof Tatiana), Rev. chim., 1956, **7**, № 5, 304—308 (рум.; рез. русс., нем.)

Метод очистки винилацетата (I) от ацетальдегида (II) основан на осаждении II с помощью $Na_2S_2O_5$ (III) и последующей адсорбции полученного осадка на III. После очистки содержание II в I $\leqslant$ 0,1%. Прибор состоит из вертикальной колонки с III, присоединенной в верхней части к шариковому холодильнику, через который из делительной воронки поступает III. В нижней части колонка присоединена к двухгорлой колбе-приемнику, во второе горло которой вставлен второй холодильник, соединенный с источником вакуума. Для уменьшения потерь I за счет испарения применяют охлаждение. Для определения II в I уточнен йодометрич. метод. К пробе 1—5 *мл* I (или его р-ра в CH_3OH или C_2H_5OH), содержащей $\leqslant$0,05 *г* II, прибавляют 10 *мл* **1**%-ного р-ра $NaHSO_3$. После 10 мин. выдержки при частом перемешивании избыток $NaHSO_3$ оттитровывают 0,1 н. р-ром J_2 в присутствии крахмала. Параллельно ведут контрольный опыт 1%-ный р-р $NaHSO_3$ готовят из 5 *г* $Na_2S_2O_5$, 950 *мл* воды и 5 *мл* C_2H_5OH.

Н. Маноле

1287. **Определение перекиси бензоила в полиметилметакрилате. III. Фотометрия. Такаяма, Дои** (ポリメチルメタアクリレート中の過酸化ベンゾイルの定量法·第3報·光電比色法·高山雄二,土井絹子),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1955, **4**, № 6, 349—353 (япон.; рез. англ.)

Описан достаточно точный метод определения малых кол-в перекиси бензоила (I) ($\geqslant$0,001%) в мономерах, пригодный, в основном, и для полимеров. Интенсивность окраски измеряют после нагревания до 45° и выдержки в течение ~40 мин., так как окраска, появляющаяся при взаимодействии I с KJ, обладает незначительной устойчивостью и трудно измерима. Присутствие мономера или полимера не влияет на определение. Изучено распределение I в термически обработанном порошкообразном полимере по описанному методу и полярографически; результаты хорошо согласуются. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 72064.

А. Зозуля

1288. **Колориметрическое определение анилина на основе реакции диазотирования и образования азосоединения. Пономаренко Б. В.,** Тр. Комис. по аналитич. химии АН СССР, 1956, **7 (10)**, 289—294

Для определения $C_6H_5NH_2$ 20 *л* воздуха пропускают в течение 15 мин. через 4 трубки Петри с 0,1 н. HCl. К р-рам, содержащим 0,01—1,0 *мг* $C_6H_5NH_2$, добавляют по 5 *мл* 1,0 н. HCl и диазотируют 4 каплями 10%-ного р-ра KNO_2 в присутствии 1 капли 5%-ного р-ра KBr. После 30 мин. перемешивания р-ры нейтрализуют 3 *мл* 19,3%-ного р-ра Na_2CO_3 и смешивают с 2 каплями свежеприготовленного р-ра из 0,5 *г* Н-кислоты в 12,5 *мл* воды. Появившуюся пунцово-красную окраску колориметрируют через 30 мин. после разбавления р-ров до 50 *мл*. Диазотирование продолжается 30 мин. На практике достаточно пропускать воздух через 2 трубки Петри. Б. Товбин

1289. **Определение мочевины с помощью монооксима диацетила. Иути, Мияги** (Diacetyl monoxime 法による尿素定量について. 井内岩夫，宮地隆興)，醫學と生物學，Игаку то сэйбуцугаку, Med. and Biol., 1955, **36**, № 3, 121—125 (япон.)

При взаимодействии $CO(NH_2)_2$ с монооксимом диацетила (**I**) образуется красно-коричневое соединение, пригодное для колориметрич. определения $CO(NH_2)_2$. Для окисления побочного продукта р-ции NH_2OH применяют $HClO_4$. 0,1 *мл* крови или сыворотки (мочу разбавляют в 10—30 раз) смешивают с 1,5 *мл* воды, добавляют 1,4 *мл* р-ра CCl_3COOH (0,1 *г/мл*), фильтруют, фильтрат разбавляют водой (в зависимости от содержания $CO(NH_2)_2$, прибавляют 1 *мл* р-ра **I** (р-р 1 *г* **I** в 100 *мл* 5%-ной CH_3COOH), 1,5 *мл* окислителя (60%-ная $HClO_4$-конц. HCl, 1 : 4), 1,5 *мл* воды, нагревают 30 мин. в водяной бане и после охлаждения колориметрируют с фильтратом S 47. При конц-ии $CO(NH_2)_2 \leqslant 0,6$ *мг/мл* и 440—490 *мμ* выполняется закон Бера. Рекомендуется употреблять посуду из коричневого стекла. Расхождение результатов описанного метода и метода, при котором в качестве окислителя употребляют мышьяковую к-ту, незначительно. Метод применим для клинич. биохим. контроля. Т. Леви

1290. **Спектрофотометрический анализ лутидиновой фракции в инфракрасной области спектра. Танака, Аракава, Йосимура** (赤外線吸收スペクトルによるルチヂン溜分の分析．田中誠之,荒川久一，吉村甲二)，コールタール，Кору тару, Coal Tar., 1954, 6, № 10, 406—409 (япон.)

Методом ИК-спектрофотометрии определено содержание 2,3-(**I**); 2,4-(**II**) и 2,5-лутидина (**III**) и 2,4,6-коллидина (**IV**) в некоторых фракциях лутидина при 12,73; 10,98; 8,02 и 11,92 μ для **I—IV** соответственно. Даются стандартные кривые, выражающие соответствующие величины интенсивностей и конц-ий каждого соединения. В анализированной фракции содержатся: **I** 11—14, **II** 59—66, **III** 18—22, **IV** 2—9%.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3735. T. Amemiya

1291. **Фотометрическое определение биурета. Эллис, Формайни** (Colorimetric determination of biuret. Ellis G. C., Formaini R. L.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 7, 615—618 (англ.)

Предложен новый метод определения биурета (**I**) в продуктах пиролиза $CO(NH_2)_2$, пригодный для анализа других в-в, дающих биуретовую р-цию. При анализе проб, растворимых в воде при 25°, навеску, содержащую 0,4—1,8 *г* **I**, растворяют в 500 *мл* воды, нейтрализуют р-р до pH 7 и разбавляют до 1 *л*. К 50 *мл* полученного р-ра добавляют при перемешивании 20 *мл* щел. р-ра $KNaC_4H_4O_6$ (1 н., по NaOH 0,18 *M* по тартрату) и 20 *мл* 0,06 *M* $CuSO_4$, разбавляют до 100 *мл* и определяют **I** фотометрически. Закон Бера выполняется при 10—80 *мг* **I** в 100 *мл* р-ра. При анализе проб, нерастворимых в воде при 25°, навеску (0,4—1,2 *г* **I**) суспендируют в 700 *мл* воды, нагревают до 70—80°, охлаждают до 30°, нейтрализуют до pH 7, фильтруют, промывают остаток водой (3×50 *мл*), разбавляют до 1 *л* и определяют **I**, как описано выше. Метод быстр, устраняет фильтрование, увеличивает точность анализа (окислы Cu не образуются). Рассмотрено влияние примесей в пиролизате $CO(NH_2)_2$. В. Шведов

1292. **Определение аминокислот окислением нингидрином и хроматографией в газовой фазе. Хантер, Димик, Корс** (Determination of amino-acids by ninhydrin oxidation and gas chromatography. Hunter I. R., Dimick K. P., Corse J. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 294—295 (англ.)

Пробы лейцина, изолейцина и валина (2—5 *мг*) окисляли нингидрином; образовавшиеся альдегиды (**I**) удаляли из р-ра продуванием N_2. **I** поступали в ловушку, состоящую из стеклянной спирали с насадкой из стеклянной ваты, погруженной в смесь твердой CO_2 и ацетона или в жидкий азот. Затем **I** переводили во вторую ловушку, включенную последовательно (за счет постепенного нагрева первой до 18—20° при медленном пропускании N_2 через систему). Внизу второй ловушки имеется боковое ответвление, через которое отбирали пробу для хроматографич. анализа. Из валина, лейцина, изолейцина и аланина соответственно получали изомасляный альдегид, 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь и ацетальдегид. Смесь 3-метилбутаналя (т. кип. 92,5—93°) и 2-метилбутаналя (т. кип. 93°) вводили в хроматографич. колонку длиной 3,05 *м*, наполненную смесью силикон-целлит (РЖХим, 1955, 5770). При т-ре колонки 69° и скорости подачи газа-носителя (He) 23 *мл/мин* максимумы наблюдались через 43 мин. 55 сек. и 47 мин. 35 сек. Один из лейцинов можно было определить в присутствии 10-кратного кол-ва другого. М. Пасманик

1293. **Объемный метод определения синтетических производных уксусной кислоты. Капитани, Империяле** (Su un metodo volumetrico per l'analisi dei derivati acetici di sintesi. Capitani C., Imperiale P.), Chimica e industria, 1954, **36**, № 8, 606—611 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Метод применим для контролирования некоторых фаз промышленного произ-ва винилацетата и уксусного ангидрида из C_2H_2 и CH_3COOH и для анализа смесей, содержащих эти в-ва. $(CH_3CO)_2O$ определяют при 0° в уксуснокислом р-ре с помощью большого избытка $C_6H_5NH_2$ (8%-ный р-р в хлорбензоле) и титрования непрореагировавшего $C_6H_5NH_2$ уксуснокислым р-ром $HClO_4$ (0,1 н.) в присутствии кристаллич. фиолетового (0,1%-ный р-р). CH_3COOH в присутствии легкоомыляемых эфиров и альдегидов определяют титрованием 0,5 н. NH_4OH в присутствии смешанного индикатора (нейтр. красный + метиленовый голубой), изменяющего цвет из фиолетового в зеленый при pH 7. Винилацетат в смеси с этилендиацетатом и CH_3CHO определяют бромированием по месту двойной связи р-ром KBr-$KBrO_3$; точку насыщения находят электрометрически, с Pt-электродом. Этилендиацетат определяют омылением (нагревание с 0,5 н. NaOH) с распадом его на CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3CHO; к-ту и ангидрид определяют, как указано выше. CH_3CHO определяют бисульфатным методом. З. Бобырь

1294. **Хроматография токоферолов на бумаге (качественный анализ). Копецкий** (Papírová chromatografie tokoferolů. (Kvalitativní analysa). Kopecký Ant.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 6, 267—269 (чеш.)

Полоски бумаги для хроматографии (28×6 *см*), чехословацкого произ-ва, пропитывали 20%-ным р-ром вазелинового масла в петр. эфире. Концентраты (~38% то-

коферолов (I)), полученные экстракцией из льняного (II) или соевого (III) масел, наносят в виде капли, содержащей ~10 γ I, на линию, отдаленную на 2,5—3 *см* от нижнего края полосок, причем получают восходящую хроматограмму с применением метанола в качестве подвижной фазы. Результаты сравнивают с данными, полученными при применении α = I, полученного из препарата «эревит» (50 *мг* *dl* = α = I в 1 *мл* рафинированного масла). Пятна проявляют спиртовым аммиачным р-ром $AgNO_3$ (коричневая окраска), спирт. р-ром α,α'-дипиридила (с последующим нанесением р-ра $FeCl_3$; розовая окраска), а также р-ром Na_2CO_3 с последующим опрыскиванием полосок р-ром диазотированного *о*-дианизидина (пурпурная окраска пятен). Определены R_f: для α = I 0,23 + 0,02; γ = I 0,38 + 0,02; δ = I 0,52 + 0,01. Найдено, что в II имеется главным образом γ=I, а в III находятся все изомеры I с небольшим преобладанием γ = I. Н. Туркевич

1295. **Фармацевтический анализ с использованием полярографии. VIII. Определение антипирина и его солей. Мацумото** (ポーラログラフィーによる薬品分析の研究. 第8報. アンチピリン及びその塩類の定量法. 松本和夫), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 1001—1003 (япон.; рез. англ.)

Антипирин (I). в молекуле которого отсутствуют группы, связанные с C_4 пиразолонового кольца, нитрозировали нитритом в кислом р-ре для получения 4-нитрозоантипирина и изучали колич. определение I и его солей. Результаты исследования р-ции нитрозирования и полярографич. определения показали, что при добавлении 1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и 1 *мл* 0,1 *M* $NaNO_2$ к 1 *мл* 10^{-2} *M* р-ру I или его солей и нагревании смеси в течение 12 мин. при 23—28° достигается колич. образование 4-нитрозоантипирина. Избыток HNO_2 нейтрализуют 1 *мл* 0,1 н. NaOH, добавляют 0,5 *мл* 1%-ного р-ра желатины для подавления специфич. волн и полярографируют относительным методом в интервале от —0,3 до —1,3 *в*. Описанным способом получены удовлетворительные результаты. Т. Леви

1296. **Фотометрическое определение метионина в таблетках. Стереску, Симионович** (Dozarea fotometrică a mentioninei din comprimate. Sterescu M., Siminovici Ruxandra), Rev. chim., 1956, **7**, № 5, 299—301 (рум.; рез. русс., нем.)

Метионин (I) (CH_3—(S—CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH) после щел. гидролиза с последующим подкислением дает с нитропрусидом натрия (II) устойчивую красную окраску. Образующийся в начале комплекс желтого цвета неустойчив и под действием воды в присутствии H^+ переходит в устойчивый комплекс красного цвета. Навеску, содержащую ~0,20 *г* I взбалтывают с водой 10 мин, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют. К 0,5 *мл* фильтрата добавляют воду до 3 *мл*, 1 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и 0,5 *мл* 1%-ного р-ра II. После перемешивания пробирку помещают на 5 мин. на водяную баню (40°). К охлажд. р-ру прибавляют 1 *мл* 25%-ного р-ра HCl и 4,5 *мл* воды. Фотометрируют с фильтром № 5 (530 *мμ*). Б. Маноле

1297. **К анализу фитофармацевтических продуктов. VI. Определение 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты хроматоспектрофотометрическим методом. Анриэ** (Contribution a l'analyse des produits phytopharmaceutiques. VI. Dosage de l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique par chromatospectrophotométrie. Henriet J.), Parasitica, 1955, **11**, № 3, 81—102 (франц.)

Метод основан на выделении 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной к-ты (I) из бактерицидов на основе метилхлорфеноксиуксусных к-т путем распределительной хроматографии на колонке силикагеля «гифлосуперцель» забуференного до pH 6,5 при помощи буферного р-ра NaH_2PO_4-Na_2HPO_4. Для вымывания употребляют смесь эфир-$CHCl_3$ (1 : 1). После истечения 150 *мл* р-рителя, отбрасывают первую, 75-*мл* фракцию; I присутствует во второй, 150 *мл*-фракции. Р-ритель выпаривают, остаток растворяют в CH_3OH и измеряют светопоглощение полученного р-ра, содержащего I, при 280 *мμ*. Для контроля спектрофотометрируют р-р в CH_3OH остатков, полученных после выпаривания р-рителя из первой и третьей (контрольной) фракций после хроматографирования. Кол-во выделенной I составляет 98,5%. Т. Леви

1298. **Комплексометрическое титрование в фармацевтическом анализе XIV. Косвенное определение теофиллина, теобромина, хинина, аналергина и диваскола. Будешинский, Ваничкова** (Komplexometrické titrace ve farmaceutické analyse. XIV. Nepřímé stanovení theofylinu, theobrominu, chininu, analerginu a divascolu. Buděšínsky Břetislav, Vaníčková Eliška), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 2, 77—80 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Разработан метод определения теобромина (I), теофиллина (II), хинина (III), аналергина (антистин) (IV) и диваскола (прискол) (V), основанный на осаждении указанных в-в определенным кол-вом йодовисмутата калия (VI), отфильтровании осадка и обратном титровании избытка висмута в фильтрате комплексоном (VII). 60—120 *мг* I (или 150—200 *мг* V, 100—150 *мг* III либо сульфата (IV) растворяют в 10 *мл* воды и 1 *мл* конц. соляной к-ты (VIII). К полученному р-ру прибавляют 5 *мл* 0,25 *M* VI и дополняют водой до 25 *мл*. Смесь встряхивают и фильтруют (в случае I после 10 мин. стояния). Первые 5 *мл* фильтрата отбрасывают. К 10 *мл* фильтрата прибавляют 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ 5 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 4,5) и титруют 0,05 *M* р-ром VII до исчезновения желтого окрашивания. При определении II 70—75 *мг* в-ва растворяют в 5 *мл* воды и 1 *мл* VIII, прибавляют VI и дополняют до 25 *мл* насыщ. р-ром Na_2SO_4. Одновременно производят слепой опыт. Этим методом можно определять указанные в-ва в смеси с барбитуратами, салицилатами, цитратами, фенацетином и аскорбиновой к-той. Для определения I в смеси с солями средних и сильных оснований сначала производят осаждение последних 0,25 *M* р-ром йодомеркуриата калия. VI образует осадки постоянного состава с I, II и III при pH 1,2—1,5, а с IV и V при pH 1,2 - 2,1. Состав осадков: I $[(C_7H_8O_2N_3)H]_4(BiJ_4)_4BiJ_3$, II $[(C_7H_8O_2N_3)\cdot H](BiJ_4)$, гидрат солянокислого III $[(C_{20}H_{24}O_2N_2)H_2]_4\cdot(BiJ_4)_5J_3$, сульфат IV $[(C_{17}H_{19}N_3)H_2]_4(BiJ_4)_3J_5$, V $[(C_{10}H_{12}\cdot N_2)H]_3(BiJ_4)_2J$. Сообщение XIII, РЖХим 1956, 36157. Н. Туркевич

1299. **Метод количественного определения иодида декаметилен-1,10-*бис*-триметиламмония в водных растворах а также в растворах физиологической соли. Дмовская, Пех** (Metoda ilościowego oznaczania jodku dekano 1-10 bis-trójmetyloamoniowego w roztworach wodnych i w roztworach soli fizjologicznej. Dmowska Wanda, Pech Maria), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 3, 219—222 (польск.; рез. русс., англ.)

Для аргентометрич. определения иодида декаметилен-1,10-*бис*-триметиламмония (декаметониумиодид) (I) в лекарственных средствах евлиссин и синкурин ~0,4 *г* пробы растворяют в 50 *мл* воды и добавляют 5 *мл* 6 н. HNO_3 (II), 20 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$, 3 *мл* нитробензола, 1 *мл* р-ра железо-аммиачных квасцов (~40%-ный р-р подкисленный II). Избыток $AgNO_3$ оттитровывают 0,1 н. NH_4SCN. При наличии I в физиологич. р-ре смешивают 5 *мл* 0,3%-ной пробы с 400 *мл* воды, 0,2 *мл* Br_2 и 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 1). После добавления нескольких кусков мрамора смесь кипятят (~10 мин.) до полного удаления Br_2. К охлажд. р-ру добавляют

0,2 *мл* 25%-ного р-ра фенола в CH_3COOH, а после 2 мин. перемешивания 2 *г* KJ. Выделенный йод титруют 0,05 н. $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Н. Туркевич

1300. **Методы определения остаточных инсектицидов в растительных материалах.** **Оттер** (Methoden zur Rückstandsbestimmung von Insektiziden in pflanzlinchem Material. Other J.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 125—133 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод определения <0,00001% остаточных фосфорорганич. инсектицидов: шрадана, мипафокса и димефокса на капустной рассаде, репе, сахарной свекле, томатах, огурцах, лимонах и апельсинах. Метод основан на экстракции испытуемого материала $CHCl_3$, последующем отделении инсектицидов от природных фосфорорганич. соединений, растворимых в $CHCl_3$, микродистилляцией и определении в полученном дистиллате P колориметрич. способом (Berenblum L., Chain E., Biochem. J., 1938, **32**, 295).

Т. Лунина

1301. **Анализ стиролизованных метиловых эфиров жирных кислот льняного масла посредством молекулярной перегонки.** **Се Сван Тионг, Ватерман, Булхаувер** (Analysis of styrenated methyl esters of linseed oil fatty acids by molecular distillation. Sie Swan Tiong, Waterman H. I., Baelhouwer C.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 3, 228—234 (англ.; рез. франц., нем.)

Образцы метилолеата готовили этерификацией олеиновой к-ты избытком CH_3OH в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора, образцы бензилолеата — этерификацией олеиновой к-ты бензиловым спиртом в кипящем ксилоле в присутствии H_2SO_4. 170 *мл* полученных смешанных эфиров стиролизовали в стеклянной колонке с кольцами Рашига при 280°; стирол подавали со скоростью 40 *г/час*, стиролизацию вели в атмосфере N_2, пропуская до и после добавления стирола через смесь N_2 в течение 20 мин. для удаления летучих в-в. Стиролизованные эфиры подвергали молекулярной перегонке при давл. $5 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. при флегмовом числе 7,5 : 1. В отгонах определяли уд. коэфф. преломления. На основании полученных данных сделан вывод, что при стиролизации стирол химически соединяется с эфирами.

Т. Лунина

1302. **Хроматография 2,4-динитрофенилгидразонов некоторых альдегидов и кетонов, присутствующих в табачном дыме.** **Байск, Оуэн, Уайлдер, Хобс** (Chromatography of the 2,4-dinitrophenylhydrazones of some aldehydes and ketones in tobacco smoke. Buyske Donald A., Owen L. H., Wilder Pelham, Jr, Hobbs Marcus E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 910—913 (англ.)

Табачный дым конденсировали в ловушках, охлаждаемых жидким воздухом, пробу растворяли в 200 *мл* CH_3OH, содержащего 2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина и 0,5 *мл* 0,1 н. HCl. Р-р нагревали 2 часа с обратным холодильником и 1 *мл* теплого р-ра наносили на расстоянии 5 *мл* от края по всей ширине листа бумаги (20×40 *см*) ватман № 1. Бумагу предварительно выдерживали 30 сек. в N,N-диметилформамиде (I) и сушили ~45 мин. при 18—20° в шкафу с принудительной вентиляцией. Хроматограмму проявляли в нисходящем потоке (после 18-часовой выдержки в камере в атмосфере, насыщ. *н*-гексаном (II)) при помощи II, насыщ. I с т-рой 15—18° в течение 4 час. Участки бумаги, соответствующие восьми, отчетливо видным (особенно в УФ-свете) желтым полосам, вырезали и экстрагировали CH_3OH в аппарате Сокслета. Экстракт упаривали в вакууме, сухие остатки растворяли в 0,2—0,3 *мл* CH_3OH и вторично хроматографировали по отдельности. Экстракты, полученные при второй экстракции CH_3OH, испытывали на гомогенность хроматографированием с применением трех систем проявителей: 1) II (на бумаге, обработанной I), 2) смесь CH_3OH-изооктан (1 : 1) (на необработанной бумаге) и 3) смесь H_2O-CH_3OH (95 : 5) (на бумаге, обработанной силаном), в нисходящем потоке. Для идентификации 2,4-динитрофенилгидразонов (III) пользовались контрольными хроматограммами, для колич. их определения — измерением коэфф. поглощения при λ (макс.) Достигнуто разделение III фурфурола, формальдегида, ацетальдегида, пропионового и масляного альдегидов, ацетона, метилэтилкетона, диэтилкетона. Установлено, что кол-во свободных альдегидов и кетонов низкого мол. веса составляет 3—3,5 *мг* (на 1 папиросу), т. е. ~10% от общего веса дыма. Обнаружены *транс*- и *цис*-стереоизомеры III фурфурола. Метод применим для открытия альдегидов и кетонов в различных смесях.

Т. Леви

1303. **Нефелометрическое определение желатины.** **Пршистоупил, Томанова, Никл** (Turbidimetrické stanovení želatiny. Přistoupil T. I., Tomanová V., Nikl J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 386—387 (чеш.)

Р-ция осаждения с таннином (0,3%-ный р-р в физиологич. р-ре) применена для определения конц-ии желатины (I) в различных биологич. жидкостях. Степень помутнения при оптимальном pH (4,5—5,5) измерена на фотоколориметре Ланге с применением синезеленого светофильтра (через 25 мин. после смешения реактивов). Калибровочные кривые построены как для р-ра I, так и для продукта его частичного кислого гидролиза (ПГ) (вязкость 5%-ного р-ра гидролизата при 20° равна 1,5—1,7). Для I р-ция лучше всего протекает при конц-ии I 0,1—5 *мг/мл*, для ПГ 0,01—0,5 *мг/мл*. ≤1% NaCl мешает. При определении I в присутствии белков плазмы сначала осаждают белки (5%-ным р-ром CCl_3COOH). Калибровочная кривая прямолинейна, погрешность определения ±10%. Конц-ию I определяют также по методу Роджерса. Степень помутнения образовавшегося после прибавления соответствующего кол-ва конц. H_2SO_4 к фильтрату образца, осажденного 50%-ной CCl_3COOH, измеряют колориметрич. путем.

Jiří Vaněček

1304. **Хроматографическое определение содержания смол в топливе.** **Найт, Ски, Гроннингс, Никсон** (Chromatographic determination of gum in fuels. Knight H. S., Skei Thurston, Groennings Sigurd, Nixon A. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 8—11 (англ.)

Определение содержания смол в топливе основано на измерении длины коричневой зоны, наблюдаемой при перемешении пробы в небольшой колонке силикагеля при употреблении в качестве р-рителя 1-метилнафталина (I) и в качестве проявителя ацетона (II). I обесцвечивают пропусканием через силикагель (соотношение объемов 2 : 1) и вымыванием II. В колонку силикагеля (высота слоя 30—40 *мм*) при анализе светлоокрашенных образцов добавляют 10 *мм* геля, окрашенного этиловым красным. Для определения растворимых смол употребляют пробу топлива 5 *мл*. Предварительное отделение смолы осуществляют на колонке с внутренним диам. 5 *мм*, длиной 150 или 200 *мм*. После внесения пробы (разбавленной, в случае необходимости, C_6H_6) пропускают хлористый изопропил (для вытеснения углеводородов) и смолу вымывают II. Р-ритель выпаривают при 18—20° в токе воздуха, смолу растворяют в $CHCl_3$ и вносят во вторую колонку (разбавления C_6H_6 при этом не применяют). Прилагают давл. 0,21 *г Г/см²*, пока фронт жидкости не достигнет середины колонки, затем давление повышают до 0,35—0,70 *кГ/см²*, добавляют 0,1 ± 0,02 *мл* очищ. I, вводят II и прилагают давл. 0,21 *кГ/см²* (при анализе бензина — давление 0,14 *кГ/см²*) до образования от-

четливой коричневой зоны. Длину этой зоны измеряют на белом фоне. Нерастворимую смолу (осадок, остающийся на пористом стеклянном фильтре после промывания *н*-гексаном) растворяют в полярном р-рителе; при употреблении в качестве р-рителя $CHCl_3$ пользуются методом, описанным выше. При употреблении в качестве р-рителя ацетона или этилацетата их удаляют испарением и остаток растворяют в $CHCl_3$. Метод применим для анализа топлива для реактивных самолетов, газойля и бензина. Т. Леви

1305. **Колориметрический экспресс-метод определения воды в растворителях. Хорошая Е. С.** (快速比色法测定溶劑中的水分·哈羅雅娃 Е. С.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 256 (кит.)
Перевод см. РЖХим, 1956, 26057. А. Б.

1306 К. **Количественные методы органического микроанализа. Кларк** (Quantitative methods of organic microanalysis. Clark Stanley John. London, Butterworth's Scient. Publs, 1956, x, 253 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

1307. Д. **Полярографические методы определения остатков от расщепления нуклеиновых кислот. Бронштерт** (Polarographische Methoden zur Bestimmung von Nucleinsäuren-Spalt stücken. Bronster Klaus. Diss. Naturwiss. Fak, Würzburg. 1954). Dtsch. Nationalbibliogr., 1956, **B**, № 11, 915 (нем.)

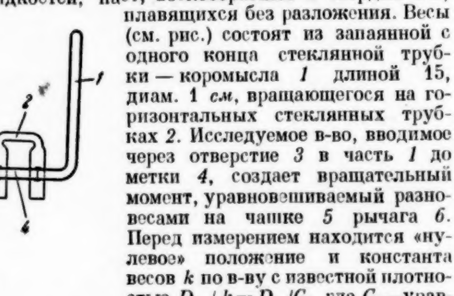
См. **также:** Полярография 46Бх, 793Бх. Хроматография 610, 2664, 2992; 87—89Бх, 91Бх, 94—96Бх, 98Бх, 840Бх, 904Бх, 1036Бх. Технич. анализ 1888, 1902, 1954, 1956, 1959, 2300, 2773, 2775, 2777, 2822, 2856, 2862, 2886, 2888, 2915, 2919, 2928, 2960, 2992, 3058, 3059, 3116, 3120—3122, 3144; 90Бх, 99Бх, 124Бх. Др. вопр. 1933, 2302, 2303, 2390, 2778; 19Бх, 21—30Бх, 32Бх, 35—39Бх, 41Бх, 49Бх, 50Бх, 57Бх, 64Бх, 65Бх, 75Бх, 76Бх, 82Бх, 100Бх, 111—116Бх, 118Бх, 119Бх, 121—123Бх, 125—127Бх, 129Бх, 130Бх, 132Бх, 135Бх, 137—139Бх, 152Бх, 153Бх, 156Бх, 157Бх, 162Бх, 165Бх, 166Бх, 168Бх, 170—172Бх, 173Бх, 467Бх, 946Бх.

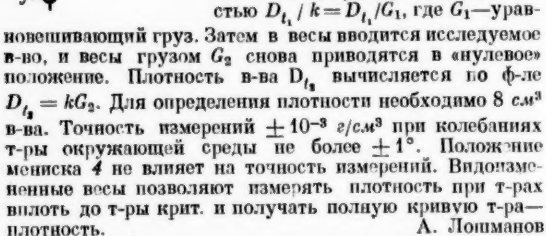
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

1308. **Весы для измерения плотности. I. Конструкция и возможности применения. Клазен** (Dichtewaage. I. Konstruktion und Anwendungsmöglichkeiten. Clasen Hermann), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 1, 45—48 (нем.; рез. англ., франц.)

Сконструированы простые весы для измерения плотности жидкостей, паст, воскообразных и твердых в-в, плавящихся без разложения. Весы (см. рис.) состоят из запаянной с одного конца стеклянной трубки — коромысла *1* длиной 15, диам. 1 *см*, вращающегося на горизонтальных стеклянных трубках *2*. Исследуемое в-во, вводимое через отверстие *3* в часть *1* до метки *4*, создает вращательный момент, уравновешиваемый разновесами на чашке *5* рычага *6*. Перед измерением находится «нулевое» положение и константа весов *k* по в-ву с известной плотностью $D_{t_1} / k = D_{t_1} / G_1$, где G_1—уравновешивающий груз. Затем в весы вводится исследуемое в-во, и весы грузом G_2 снова приводятся в «нулевое» положение. Плотность в-ва D_{t_2} вычисляется по ф-ле $D_{t_2} = kG_2$. Для определения плотности необходимо 8 $см^3$ в-ва. Точность измерений $\pm 10^{-3}$ $г/см^3$ при колебаниях т-ры окружающей среды не более $\pm 1°$. Положение мениска *4* не влияет на точность измерений. Видоизмененные весы позволяют измерять плотность при т-рах вплоть до т-ры крит. и получать полную кривую т-ра—плотность. А. Лопманов





1309. **Измерения непрерывного спектра рентгеновских лучей с помощью сцинтилляционного спектрометра. Кормак, Тилл, Уитмор, Джонс** (Measurement of continuous X-ray spectra with a scintillation spectrometer. Cormack D. V., Till J. E., Whitmore G. F., Johns H. E.), Brit. J. Radiol., 1955, **28**, № 335, 605—609 (англ.)

Приведены кривые распределения энергии в первичном пучке от рентгеновской установки на 280 *кв* при значениях слоя половинного ослабления 1,7; 2,5 и 3,1 *мм* Cu. Отмечено, что результаты измерений с кристаллом NaJ(Te) совпадают с данными расчета, полученными по анализу поглощения пучка. К. Аглинцев

1310. **Поглощение света кварцевым стеклом в области 1470—1750 А. Грот, Вейссенхофф** (Die Lichtabsorption von Quarzglas zwischen 1470 Å und 1750 Å. Groth W., Weyssenhoff H. v.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 2, 165—166 (нем.)

На спектрографе с флюоритовой оптикой исследовалась прозрачность кварцевого стекла в области 1470—1750 А. Источником излучения служила разрядная трубка с окошком из LiF, которая заполнялась ксеноном (линия 1470 А), водородом (ряд линий между 1486,7 и 1609,9 А) и азотом (1743 А). Замеренные значения коэфф. поглощения и ранее полученные для бо́льших длин волн ложатся на общую кривую в зависимости от длины волны при нанесении их в логарифмич. масштабе. Приводятся величины пропускания, полученные для кварцевых пластинок толщиной 0,012—0,53 *мм* в исследованной области спектра. С. Жданов

1311. **О некоторых принципах конструирования визуального прибора для измерения интенсивности рассеянного света. Сокол** (O niektorých princípoch konštruovania vizuálneho prístroja na meranie intenzity rozptýleného svetla. Sokol František), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 5, 322—329 (словац.; рез. русс., нем.)

Приведены некоторые улучшения универсального визуального прибора, описанного ранее (РЖХим, 1954, 29352). Обсуждены некоторые факторы (стабилизация источников света, монохроматизация, коллимация первичных лучей, чувствительность детекторов), которые оказывают влияние на точность измерений визуального прибора. Резюме автора

1312. **Приспособление пресса, предназначенного для прессования дисков из бромистого калия, к прессо-**

ванию микродисков в вакууме. Пиккеринг (Adaptation of existing potassium bromide disk press for microdisk pressing in vacuo. Pickering Roger A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 280 (англ.)

Описан способ использования вакуумного пресса промышленного изготовления для прессования в вакууме микродисков из KBr, используемых для микроанализа в ИК-области спектра. Прессование производится в стандартной матрице вакуумного пресса, в которую вставляется другая матрица с диаметром пуансона 6 *мм*, изготовленная из закаленной нержавеющей стали. В. Лыгин

1313. **Быстрое приготовление и наполнение ампул для рентгенографического исследования по методу Дебая — Шеррера. Гривнак** (Rýchla príprava a plnenie trubičiek pre roentgenografickú metódu Debye — Scherrerovu. Hrivňák J.), Chem. prûmysl. 1956, **6**, № 2, 79 (словац.)

Подготовка образцов для снятия дебаеграмм ускоряется при использовании в качестве ампул коллодиевых капилляров, снабженных конусообразным расширением, в которое всыпается порошок. Для приготовления ампул стеклянную трубочку с оттянутым капилляром погружают в расплав парафина и затем 10—15 раз (через некоторые интервалы времени) в 5%-ный р-р коллодия. Отделение ампулы от стекла достигается погружением трубки в горячую воду. В. Свиридов

1314. **Спектрометрия электронной интерференции. II. Расшифровка интерференционных спектрограмм и сравнение с теоретическими данными. Леонхард** (Spektrometrie von Elektronen-Interferenzen. II. Auswertung der Interferenz-Spektrogramme und Vergleich mit der Theorie. Leonhard F.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 12, 1019—1031 (нем.)

Получены интерференционные картины от пленок Be, Al, Au (200—300 Å) при замедлении, через 10—20 *в*, пучка электронов с энергией 50 *кэв* и построены кривые распределения интенсивности по скоростям электронов и по углам рассеяния. Анализ интерференционных картин затруднен из-за невозможности различить упруго-рассеянные электроны (УРЭ) и многократно УРЭ, отклоненные в диффузный фон. Сравнение эксперим. отношения всех УРЭ к сумме падающих на образец электронов ($\sigma_0 = N_{(упр.\ сум.)}/N_0$) с рассчитанным (Debay P., Erg. techn. Röntgenkunde, 1933, **3**, 11; Molière G., Z. Naturforsch., 1947, **2b**, 133) дало σ_0 (эксп.) = 0,05 и σ_0 (теор.) = 0,42. При расчете σ_0 для неупруго-рассеянных электронов по ф-ле Коппа (Kopp, Z. Phys., 1948, **124**, 658) получен подобный ход эксперим. и теоретич. кривых интенсивности, однако колич. данные, особенно при малых углах рассеяния, различны. Часть I, см. РЖХим, 1956, 54878. А. Лошманов

1315. **Распределение плотности электронов на электронномикроскопическом изображении. Стоянова И. Г.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 5, 990—995

Исследовано распределение плотности электронов на электронномикроскопич. изображении однородных объектов в зависимости от атомного веса, кол-ва рассеивающего в-ва и ускоряющего напряжения. В качестве объектов применяются слои W, Ti, Cr, Si, конденсированные в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. на сеточки с коллодиевыми пленками. Показано, что плотность электронов на светлопольном изображении изменяется по закону, который хорошо описывается функцией $n = n_0 e^{-ad/V}$, где n_0 — электронная плотность падающего потока, n — электронная плотность в различных участках изображения, V — ускоряющее напряжение, $a = 19$ *см²* *кв*/γ, d — кол-во в-ва в γ/*см²*. Эта закономерность справедлива для различных в-в, если они сравниваются по одинаковой поверхностной плотности. Найденная закономерность позволяет просто определять толщину однородных объектов. Полученные результаты позволяют считать, что темнопольный метод целесообразно применять в области больших и малых толщин в основном для всех в-в в диапазоне напряжений 40—100 *кв*. Область малых толщин объектов, в которой предпочтительно использование темнопольного метода при исследовании однородных объектов, уменьшается при понижении ускоряющего напряжения и увеличении атомного веса в-ва. Показано, что миним. кол-во *W*, которое может быть обнаружено в электронном микроскопе в темном поле, на 2 порядка меньше, чем кол-во *W*, обнаруживаемое в светлом поле. В. Лыгин

1316. **Видоизмененный способ приготовления реплик и его применение к исследованию поверхности травленых кристаллов титаната бария. Кемпбелл, Стерленд** (A modified replica technique and its application to the examination of etched single crystals of barium titanate. Campbell D. S., Stirland D. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 2, 62—65 (англ.)

Треугольные пластинки титаната бария (с гипотенузой 1 *см* и толщиной 0,001 *см*) подвергаются травлению в слабом р-ре HCl. Время травления 1—10 мин. Промытые и высушенные пластинки подтеняются окисью хрома под углом 30°. На подтененную поверхность наносится 1%-ный р-р коллодия в амилацетате. Обработанная таким образом пластинка титаната бария снова погружается на несколько секунд в HCl для облегчения отделения коллодиевой реплики. Отделившаяся коллодиевая реплика извлекается из HCl, промывается дистилл. водой, сушится и исследуется в электронном микроскопе. Приведенные микрофотографии, полученные описываемым способом, дают лучшее воспроизведение структуры травленой поверхности, чем микрофотографии, полученные методом сухого отдирания коллодиевых реплик. На травленой поверхности наблюдаются отдельные участки сильного, среднего и слабого травления. Наблюдаемая картина интерпретируется как результат неоднородности в разработке отдельных граней тетрагональных кристаллов титаната бария. В. Лыгин

1317. **Простой способ нанесения шкалы с межплоскостными расстояниями на пленку в порошковой камере. Олберг** (Simple technique for imprinting scale of *d* — spacings on powder films. Ohlberg Stanley), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2016—2017 (англ.)

Стандартная шкала Nies впечатывается на рентгеновскую пленку контактным способом. Пленка со шкалой закладывается в камеру над неэкспонированной пленкой и засвечивается 200-*вт* лампой в течение 1 сек., после чего пленка со шкалой удаляется, а камера с образцом и оставшейся пленкой экспонируется обычным способом. Проявленная пленка кроме диффракционных колец содержит шкалу, по которой непосредственно читаются межплоскостные расстояния. А. Бабад-Захряпин

1318. **Крутильные весы для отдельной микроскопической магнитной частички. Ю, Морриш** (Torsion balance for a single microscopic magnetic particle. Yu S. P., Morrish A. H.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 1, 9—11 (англ.)

Подробно описана конструкция крутильных весов нового типа с кварцевой нитью диам. 0,5 μ. Аппарат позволяет измерять магнитные свойства на отдельных микроскопич. частичках, имеющих диаметр порядка 1 μ. Я. Дорфман

1319. **Течеискатель по галогенному методу для высоковакуумных трубок. Вебер** (Lecksucher nach dem

Halogenverfahren für Hochvakuumröhren. Weber A.), Glas- und Hochvakuum-Technik, 1953, **2**, № 12-13, 259—262 (нем.)

Принцип течеискателя основан на использовании эффекта Rice (пат. США, № 2550498). Датчиком служит диод, состоящий из двух концентрич. Pt-цилиндров с зазором 1 *мм*. Внутренний цилиндр — анод диам. 5 *мм* и длиной 40 *мм* нагревается до 900° спиралью из Pt-провода диам. 0,15 *мм* и длиной 400 *мм*, заключенной в закрытый кварцевый чехол для повышения стабильности тока накала. Сенсибилизация анода щелочью повышает чувствительность прибора. Тщательная изоляция выводов датчика и подбор стекла балона сводят к минимуму утечки электронного и ионного тока. Рабочее давление в датчике 0,01—0,001 *мм* рт. ст. Изменение ионного тока датчика, вызванное попаданием атомов галогена, измеряется компенсационной схемой на двойном диоде EDD11. Питание цепей нагрева датчика, компенсационной схемы и термовакуумметра осуществляется через отдельные трансформаторы со стабилизацией. Выход мешающих ионов с нити накала подавляется подачей на нить соответствующего напряжения, которое, однако, ведет к обеднению сенсибилизирующего слоя. Прибор имеет оптимальную чувствительность при токе покоя 1—2 μa и позволяет обнаруживать течи до 10^{-9} *мм* рт. ст. л/сек.

А. Лошманов

1320. **Механическое устройство для создания градиента плотности в жидкостях. Андерсон** (Mechanical device for producing density gradients in liquids. Anderson Norman G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 891—892 (англ.)

Две жидкости, применяющиеся для создания градиента плотности, помещаются в два вертикально расположенных шприца, поршни которых движутся с разной, непрерывно меняющейся скоростью с помощью электромотора и спец. передаточной системы. Нужное распределение плотности может быть достигнуто либо подбором соотношения длин плеч передаточной системы, либо подбором соотношения диаметров шприцев. Вытекающая из шприцев жидкость непрерывно перемешивается с помощью магнитной мешалки и образует поток с непрерывно меняющейся плотностью. Полученный градиент может быть определен по приведенной ф-ле или с помощью денситометра.

Л. Абрамович

1321. **Кювета с закрепленными электродами для измерения диэлектрической постоянной жидкости. Абгралль** (Cellule à électrodes fixes pour la mesure de la constante diélectrique d'un liquide. Abgrall Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 76—78 (франц.)

Описана кювета для быстрых и хорошо воспроизводимых измерений диэлектрич. постоянной жидкости, отличительными чертами которой являются: 1) способ закрепления электродов с помощью винта и тефлоновых колец (без применения замазок), допускающий простую смену внутреннего электрода; 2) уменьшение влияния индуктивности вывода от центрального электрода путем укорочения линии соединения кюветы с эталонным конденсатором. Описана также кювета с подвижными электродами.

В. Дианов-Клоков

1322. **Современная техника изготовления и транспортировки радиоактивных источников из кобальта-60. Лилли А. Б.** В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 563—578

Подробно описаны конструкции капсюлей (К) для облучения Co в реакторе, контейнера для терапевтич. источника (КТ) и горячей камеры (ГК), рассчитанной на несколько тысяч *кюри*, в которой приготовляются источники. Описан контейнер для транспортировки источника и приспособление для извлечения К из реактора. К длиной 4,5 и диам. 1,9 *см* изготовляется из Al высокой чистоты. Уменьшение экранировки таблеток Co по отношению к потоку нейтронов достигается созданием Al-оболочки внутри К. КТ содержит тонкую чашку (0,5 *мм*) из нержавеющей стали, вставленную в корпус из W-сплава. Между чашкой и пробкой из вольфрамового сплава ставятся Pb-прокладки. ГК размерами 84×65×56 *см* изготовлена из литого Pb толщиной 25—30 *см*, облицованного сталью. Окно размером 25×16,5 *см* состоит из 4 пластин стекла плотностью 6,2 *г/см*³, толщиной 10 *см* и одной пластины цериевого стекла толщиной 5 *см*. Внутри ГК поддерживается вакуум. Инструменты и приспособления монтируются на ступенчатых пробках. Кратко описана методика работы с ГК. Извлечение активного материала из ГК осуществляется с помощью выдвижного Pb-ящика. Стержень с К извлекается из реактора в первый КТ с Pb-защитой (25 *т*), из которого при помощи выдвижных ящиков К переносится во второй КТ. В этом КТ производится транспортировка на дальние расстояния.

А. Бабад-Захряпин

1323. **Очистка CO_2, предназначенной для наполнения пропорционального счетчика при определении возраста с помощью C^{14}. Врис** (Purification of CO_2 for use in a proportional counter for ^{14}C age measurements. Vries Hl. de), Appl. Scient. Res., 1956, **B5**, N 5, 387—400 (англ.)

Процесс очистки состоит из вымораживания паров при —80°, откачки несконденсировавшихся газов при —182°, хим. очистки и очистки от возможных радиоактивных загрязнений (радон, криптон). Показано, что для исключения проскоков в холодной ловушке скорость газового потока через ловушку не должна превышать $10/\alpha$ *см*³/*сек*, где α — градиент т-ры вдоль трубки. Предложенная методика гарантирует снижение конц-ии примесей до 10^{-6}.

В. Васильев

1324. **Изучение альфа-радиоактивности в воздухе с помощью быстродействующей ионизационной камеры. Фачини У., Мальвичини А.** В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 274—278

Найдено, что загрязнение кислородом (~0,25%) $Ar—N_2$ наполнения быстродействующей ионизационной камеры (БИК) практически не влияет на величину импульса при напряжении, превышающем некоторую величину. При этом линейность БИК не ухудшается. Проведено исследование спектра α-частиц радиоактивной пыли, осажденной на пластинке электроосадителя. Фон БИК ~1 имп/мин. При измерении линий спектра α-частиц с помощью амплитудного анализатора, с 5—6 каналами для регистрации импульсов, можно обнаружить в 1 *м*³ воздуха α-радиоактивность $\sim 5\cdot10^{-13}$ *кюри*.

А. Лошманов

1325. **Применение $CaSO_4Mn$ для целей дозиметрии. Носенко Б. М., Ревзин Л. С., Ясколко В. Я.**, Докл. АН УзССР, 1956, № 4, 3—4 (рез. узб.); Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 9, 2046—2048

Исследована возможность применения фосфора $CaSO_4$-Mn для дозиметрии β- и γ-излучения в широком интервале интенсивностей. $CaSO_4$-Mn запасает значительную светосумму при катодовозбуждении, а затем термически высвечивает ее, теряя за 8 час. при т-ре хранения 20—40° соответственно 30—50% светосуммы. Световое излучение регистрировалось фотометром ФЭУ-19. Доза облучения определялась по максим. значению фототока в процессе высвечивания. При дозах облучения 0,005—40 рентген светосумма пропорциональна дозе излучения, а дальше монотонно возрастает с увеличением дозы. Недостаток данного фосфора — потеря светосуммы с течением времени. Чувствительность дозиметров с $CaSO_4$-Mn не уступает дозиметрам с Sr-S-Sm-Eu. Преимущества фосфора: неспособность $CaSO_4$-Mn запасать светосумму под дей-

ствием видимого света, не требуется спец. устройство для ИК-света и дополнительно термич. высвечивания, не нужна свинцовая корректирующая защита дозиметра. В. Васильев

1326. **Влияние метилового спирта на люминесцентные свойства растворов, употребляемых в сцинтилляционных счетчиках. Кун, Мойжиш** (Vliv methylalkoholu na luminiscenčni vlastnosti roztoků používaných v scintilačních počítačích. Kuhn Arno, Mojžíš Jan), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 1, 60—63 (чеш.)

Изучены люминесцентные свойства *n*-терфенила (I) и 1,4-дифенилбутадиена (II) в бинарных системах, состоящих из метилового спирта (III) и бензола (IV), толуола (V) или ксилола (VI). Возбудителем люминесценции (Л) служило α-излучение Po. Наибольшая интенсивность (И) Л I наблюдается в случае, если р-рителем является V, наименьшая — когда в качестве р-рителя используется IV. С ростом т-ры И уменьшается. Увеличение конц-ии I приводит к росту И, причем начиная с 0,5% I И практически не изменяется. III снижает И, но не изменяет вида спектра Л, максимум интенсивности которой соответствует λ 380 *мμ*. При конц-ии III в р-ре 30% И уменьшается на 35%. При повышении т-ры на 10° И уменьшается на 10%. Выход Л значительно больше, если I и р-рители являются люминесцентно чистыми. Присутствие воды приводит лишь к незначительному уменьшению И. И Л II значительно меньше, причем наибольшее ее значение наблюдается в р-рах VI. III снижает И Л II больше, чем в случае I. При использовании 0,5%-ного р-ра люминесцентно чистого I в системе III—V, содержащей 30% III, чувствительность счетчика к β-излучению увеличивается в 18,5 раза по сравнению со счетчиком Либби (Libby W. F. Radiocarbon dating. Chicago, University of Chicago Press, 1952). В. Свиридов

1327. **Изотермический микрокалориметр. Стотт** (An isothermal micro-calorimeter. Stott J. B.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 2, 58—63 (англ.)

В описанном микрокалориметре все выделяющееся тепло отводится по проволокам термостолбика, состоящего из 100 термопар медь — константан. Такой режим работы обеспечивается устройством термостолбика, в котором теплоемкость холодных спаев в 1000 раз превышает теплоемкость горячих. Приведены теоретич. ф-лы для вычисления максим. чувствительности калориметра. Обсуждается влияние коэфф. теплопроводности материала термопар, длины проволоки и нестабильности теплового потока на чувствительность калориметра подобного типа. Автор считает, что описываемый калориметр с гальванометром типа Пашена обладает температурной чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}$ град. Калориметр позволяет измерять как общее кол-во тепла, так и скорость его выделения. Чувствительность калориметра не зависит от теплоемкости реагирующих в-в. И. Лыгина

1328. **Устойчивость дифференциального микрокалориметра. Шарюэль, Тренар** (Microcalorimètre différentiel étude de la stabilité. Charuel R., Traynard Ph.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 441—446 (франц.)

Микрокалориметр для измерения теплового эффекта р-ций гидратации целлюлозы состоит из двух сосудов Дьюара. В первом происходит исследуемая р-ция, а во втором находится нагревательная спираль, в которой автоматически выделяется такое кол-во тепла, чтобы разность т-р между обоими сосудами, измеряемая термоэлементом, равнялась нулю. Э. д. с. термоэлемента измеряется гальванометром с фотоэлементом, ток фотоэлемента усиливается и подается на регистрирующий потенциометр. Стрелка потенциометра связана с движком, который перемещается по реохорду, регулирующему подачу тепла в нагревательную спираль. Найдено ур-ние кривой профиля реохорда. Составлено дифференциальное ур-ние для функции i^2 (*t*) (*i* — сила тока, *t* — время), характеризующей выделение тепла в нагревательной спирали, и путем математич. анализа найдены условия устойчивости регулирующей системы. Проведены измерения, которые подтвердили правильность предложенной простой теории. А. Лихтер

1329. **Сверхпроводящий болометр как детектор тепловой радиации от низкотемпературных источников. Халберт, Джонс** (The superconducting bolometer as a detector of thermal radiation from low-temperature sources. Hulbert J. A., Jones G. O.), Prod. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 11, 810—804 (англ.)

В описанном болометре (Б) приемным элементом (Э) служит тонкая оловянная проволока, прикрепленная к тонкой алюминиевой фольге. Э смонтирован на каркасе из нейлоновых ниток и тонких константановых проволок. Между источником радиации и Э расположено тонкое защитное окно и оптич. затвор. Ток от Э передается на чувствительный гальванометр, измеряющий поглощенную мощность с точностью $3 \cdot 10^{-3}$ *эрг/сек*. Примененный метод градуировки дает возможность корректировать нелинейность инструмента и не учитывать оптич. природу принимающей поверхности. Б заключен в сосуд с т-рой ∼3—7° K. При термостате с грубой и тонкой регулировкой т-ру можно поддерживать с точностью 10^{-4} град. Приведена кривая зависимости энергии, поглощаемой тонким слоем графита на поверхности Э, от изменения т-ры источника радиации. Отклонение от прямой объяснено независимостью поглощения от т-ры между 4 и 17° K, которое изменяется только с длиной волны и максимум которого находится между 0,2 и 0,4 *мм*. Ю. Богомолов

1330. **Измерение удельной теплоемкости. Обобщения и методы измерения средней удельной теплоемкости твердых тел. Лейденфрост** (Messung der spezifischen Wärme. Allgemeines und Verfahren zur Messung der mittleren spezifischen Wärme fester Körper. Leidenfrost W.), Arch. techn. Messen, 1955, № 239, 277—280 (нем.)

Рассмотрены основные методы определения средней уд. теплоемкости твердых тел и описаны эксперим. установки с различными типами калориметров (водяным, металлич., паровым, ледяным), работающие по методам смешения, непосредственного нагрева и при известных т-рах до и после подвода тепла к твердому телу. Указывается область применения каждого метода, а также возможная точность получаемых результатов. Р. Артым

1331. **Новое оформление оптических записей хода термического анализа. Прокс** (Nová úprava optického záznamu priebehu diferenčnej termickej analýzy. Proks Ivo), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 78—80 (словац.; рез. русс., нем.)

Описана аппаратура для оптич. регистрации данных дифференциального термич. анализа с использованием обыкновенного лабораторного оборудования.

Резюме автора

1332. **Солевые мостики из пористого стекла и из ионообменных мембран. Карсон, Майклсон, Коями** (Salt bridges of porous glass and ion exchange membranes. Carson W. H., Jr, Michelson C. E., Koyama Karl), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 472—473 (англ.)

Описаны различные варианты используемых в электрохимии электролитич. мостиков (М) из пористого стекла, позволяющих работать при перепадах давления до 1 *атм*, и М с ионообменными резиновыми мембранами в виде листов толщиной 1,5—3 *мм*. Пористое

стекло имеет объем пор ~28% при их среднем диаметре 4 *мμ*. Проницаемость такого стекла 0,00065 *мл* H_2O в час через 1 *см*² листа толщиной 2 *мм* при разности давлений в 1 *атм*. Электрич. сопротивление прутка пористого стекла диам. ~6,5 *мм* при заполнении р-ром KCl 10 *ом/мм*. Приведены конструкции электродов сравнения с использованием описанных мостиков.
Ю. Топоров

1333. Изготовление нормального элемента Вестона. Лю Ши-ань (韋斯頓標準電池的製造. 劉世安), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 563—564 (кит.)

1334. Универсальный электрокомпаратор. Кайкарис, Станкевич (Universalinis elektrokomparatorius. Kaikaris V., Stankevič J.), Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat., fiz. ir chem. mokslu ser.; Уч. зап. Вильнюсск. ун-та, Сер. матем.,физ. и хим. н., 1956, 5,91—99 (лит.; рез. русс.)

Сконструирован универсальный электрокомпаратор (ЭК) для измерения pH кислых и щел. р-ров (от 0 до 14). ЭК имеет 3 пары электродов: хингидронные с пределами измерений pH 0—6 для небуферных р-ров и 0—8 для буферных р-ров; сурмяные с пределами измерений pH 0—12; висмутовые с пределами измерений pH 8—14. Точность измерений pH ~0,1. Прибор не пригоден для работы с водородным электродом.
Резюме автора

1335. Дифференциальное полярографирование на электронном самопишущем интегродифференцирующем полярографе. Цфасман С. Б., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 131—140

Описан электронный самопишущий полярограф, предназначенный для записи обычных и дифференциальных полярограмм (ДП). Показано, что при записи ДП получается большая разрешающая способность и упрощается предварительная подготовка р-ров. Для колич. анализа мгогокомпонентных р-ров до ДП предполагается использование многокомпонентных эталонных р-ров. Указывается также, что совместное использование обычных полярограмм и ДП увеличивает возможность полярографич. анализа. Г. Беда

1336. Стеклянные электроды для измерения кислотности и щелочности. Штрафелда (Skleněné elektrody pro měření kyselosti a zásaditosti. Štráfelda František), Vesmìr., 1956, **35**, № 3, 78—80 (чеш.)

Популярная статья. В. Свиридов

1337. Электрические резистивные тензометры. Влияния разницы активного и компенсационного сопротивлений тензометра на точность измерений. Ролинский (Elektryczne tensometry oporowe. Wpływ różnicy oporności tensometrów czynnego i kompensacyjnego na dodkładnośc pomiarów. Rolinski Zygmunt), Prace Inst. mech., 1956, **5**, № 16, 54—57 (польск.; рез. русс., англ.)

Изложен математич. анализ погрешностей измерений от разницы активного и компенсационного сопротивлений тензометра, возникающей при изменении т-ры окружающей среды. Величина погрешности зависит от исследуемого материала и является наибольшей для алюминия. В последнем случае в тензометре применяют сопротивления с миним. допусками. А. Лошманов

1338. Автоматическое разделение фракций, вытекающих из хроматографической колонки, с помощью УФ-спектроскопии. Кеньон, Мак-Карли, Баучер, Робинсон, Уиб (Automatic ultraviolet spectral scanning of chromatographic effluents. Kenyon W. C., McCarley J. E., Boucher E. G., Robinson A. E., Wiebe A. K.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1888—1895 (англ.)

Описано применение самопишущего УФ-спектрофотометра Кэри модель 11-М для регистрации состава фракций в малых порциях элюата при градиентном элюировании хроматографич. колонок. Автоматизирован весь процесс: непрерывное изменение конц-ии элюирующего р-ра, спектрофотометрия последовательных проб элюата (прерывный процесс) и отбор фракций. Приводятся результаты испытания прибора при разделении искусств. смеси бензола, стирола, анизола, бензальдегида, ацетофенона, фенола, бензойной к-ты и бензилового спирта на колонке с силикагелем при промывании смесью изооктана с эфиром. Записанная хроматограмма состоит из серии узких последовательных фотоспектрограмм, легко допускающих качеств. идентификацию и колич. определение фракций; стандартные отклонения составляют ±1,51%. В. Анохин

1339. Новый прибор для измерения удельной поверхности порошков. Суйто, Аракава, Такахаси (新しい透過式比表面積測定装置と二,三の結果. 水渡英二, 荒川正文, 高橋允), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 307—310 (япон.)

1340. Конструкция прибора с внешним ротором для динамического двойного лучепреломления в потоке. Изучение полидисперсности раствора вируса табачной мозаики. Лерай (Réalisation d'un appareil de biréfringence d'écoulement à rotor extérieur: application à l'étude de la polydispersité d'une solution de virus de la mosaique du tabac. Leray J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 10, 755—764 (франц.)

Описан прибор для измерения динамич. двойного лучепреломления в потоке с внешним ротором и неподвижными стеклами, сходный с универсальным динамооптиметром (Фрисман Э. В., Цветков В. Н., Ж. Эксперим. и теор. физики, 1952, **23**, № 6, 630). Длина ротора 100 *мм*, радиус внутреннего неподвижного цилиндра 25 *мм*. Три заменяемых ротора позволяют получить зазор величиной 0,95, 0,60 и 0,30 *мм*. Показано, что диэлектрич. покрытия уменьшают погрешности, возникающие за счет отражения света от стенок прибора и изменения состояния поляризации света. Определена величина двойного лучепреломления и углы гашения φ для р-ра вируса табачной мозаики и подсчитан средний коэфф. вращательной диффузии. С. Котляр

1341. Прибор для автоматического определения времени желатинирования. Билхеймер, Парретт (Apparatus for automatic determination of gel time. Billheimer John S., Parrette Richard), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 272—273 (англ.)

Описан простой прибор для измерения времени желатинирования полимеризуемых соединений (ПС), основанный на автоматич. выпускании через определенные промежутки времени стеклянных бусин на поверхность ПС. Пока ПС в жидком состоянии, бусины опускаются на дно сосуда, а после образования геля задерживаются на поверхности. По числу опустившихся на дно бусин определяют время гелеобразования.
В. Мунтерс

1342. Некоторые характерные особенности вискозиметра с конусом и пластинкой. Мак-Кеннел (Einige charakteristische Merkmale der Kegel-Platte-Viskosimeter. McKennel R.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 114—116 (нем.)

Перечисляются практич. требования, которым должен удовлетворять вискозиметр данного типа, и рассматривается их выполнимость. При сравнении с вискозиметром Куэтта отмечаются большая простота и наглядность расчетных ф-л для прибора рассматриваемого типа, а также отсутствие необходимости в температурных поправках даже при больших градиентах скорости. Существенным преимуществом прибора являются постоянство градиента скорости и крайне

малое кол-во испытуемой жидкости, нужное при работе. А. Кислинский

1343. **Микровискозиметр. Фрёйнд, Вамош** (Mikroviscosimeter. Freund Michael, Vámos Andreas), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 12, 895—898 (нем.)

Описан прибор для измерения кинематич. вязкости (ν) смазочных масел. Объем пробы 5—20 *мг*. Прибор представляет собой U-образную трубку с одним широким и одним узким (капиллярным) коленом. Измеряемое масло засасывается в узкое колено до метки, после чего прибор термостатируется. Измерение состоит в отсчете продолжительности опускания в капилляре столбика масла от одной метки до другой. Вычисление результата ведется по ф-ле: $\nu = gr^2t/8l$, где g — ускорение силы тяжести, r — радиус капилляра, t — продолжительность перемещения жидкости между двумя метками, l — расстояние между ними. Расчет не требует поправок Гагенбаха и Куэтта, а также поправки на влияние поверхностного натяжения. Прибор может быть применен как абс. вискозиметр или же предварительно градуируется по жидкостям с известными ν. Погрешности измерения в первом случае доходят до ±3%, во втором — не превышают ±1%. Приводятся графики и цифровые таблицы с результатами испытания вискозиметра и сравнения его показаний с данными, полученными на приборе Оствальда — Фенске. А. Кислинский

1344. **Колориметр для пиротехнических дымов.** (Colorimeter for pyrotechnic smokes.—), J. Franklin Inst., 1955, **260**, № 3, 232—233 (англ.)

Колориметр состоит из линзы и трех фотоэлементов с фильтрами (ФФ). Исследуемый газ помещается в спец. камеру с большим окном, освещенным четырьмя 150-*вт* лампами. Свет от центральной зоны камеры фокусируется линзой на ФФ. Электрич. сигнал от ФФ отмечается в трех фотометрах, показывающих интенсивность красного, зеленого и синего компонентов дыма. С небольшими изменениями прибор может быть применен в других системах оценки цветов. Ю. Богомолов

1345. **Электропреципитатор, приспособленный для отбора при высоких скоростях. Ленгер** (Elektroprecipitátor přizpůsobený pro odběr ve vysokých rychlostech. Lenger V. J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 146—148 (чеш.)

Описан прибор, позволяющий даже при высоких скоростях протекания аэрозолей, газов или паров (10—25 *м/сек*) отбирать образцы при соблюдении условия, что скорость во всасывающем отверстии равна скорости окружающего потока. Vladimír Kačena.

1346. **Лабораторная техника полимеризации под давлением. Штублей** (Laboratorní technika tlakové polymerace. Stubley Zdeněk), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 3, 121—122 (чеш.)

Для проведения полимеризации под давлением до 10 *атм* автор использовал стеклянный сосуд, емк. 300 *мл* с металлич. струбциной, прижимающей резиновую пробку. Для ввода в сосуд реагентов служит баллон емк. 700 *мл*, содержащий азот под давлением. Отбор проб осуществляется через пробку небольшим шприцем (на 10 *мл*). В. Свиридов

1347. **Объективный способ определения точки плавления и области размягчения высокомолекулярных веществ. Рыбникарж** (Objektivní způsob stanovení bodu tání a oblasti měknutí vysokomolekulárních látek. Rybnikář F.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 145—146 (чеш.)

На поверхность исследуемого в-а, помещенного в нагреваемую пробирку, опирается тупая игла, соединенная с индикатором (стрелочный микрометр). При размягчении или расплавлении в-ва игла под действием собственного веса и пружины индикатора начинает опускаться. Движение иглы отмечается индикатором. Vladimír Kačena

1348. **Новый смесительный сосуд для пламенного фотометра. Пиккенхайн** (Ein neues Mischgefäß für das Flammenfotometer. Pickenhain Lothar), Dtsch. Gesundheitswesen, 1954, **9**, № 41, 1235—1236 (нем.)

Описан новый смесительный сосуд (приведена схема) к пламенному фотометру Цейсса; сжатый воздух и C_2H_2 подают в сосуд по отдельным каналам; смешение осуществляется при прохождении воздуха и C_2H_2 через спец. цилиндрич. устройство, от которого смесь газов направляется по трубке с шаровым расширением к горелке. Пламя горелки имеет при употреблении описанного сосуда постоянную яркость. В трех местах сосуда устроены стоки для конденсирующейся воды, закрытые при проведении опытов зажимами. Смесительный сосуд новой конструкции использован при пламеннофотометрич. определении Na и K. Т. Леви

1349. **Фотометр с фотосопротивлением типа ФС-К1 для спектрального анализа в пламени. Столяров К. П., Карапетян Г. О.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 501—502

Исследуемое в-во вводится в пламя горелки с помощью петли из нихромовой проволоки. Излучение выделяется стеклянными или интерференционными фильтрами. Фотосопротивление ФС-К1 позволяет регистрировать излучение в интервале длин волн 500—800 *мμ* с максим. чувствительностью при 600 *мμ*. Прибор питается от сети переменного тока. Отсчеты производятся по шкале микроамперметра на 500 *μа*. Описываемый прибор применялся для колич. анализа K в чистых солях. Линия K 766,5 *мμ* выделялась светофильтром КС-18. Установлено, что наиболее удобный для анализа интервал конц-ий заключен между 0,1 и 10 γ K в капле размером 0,01 *мл*. Средняя ошибка определения не превышает 5% измеряемой величины. В. Лыгин

1350. **К проблеме развития конструкций фотоколориметров отечественного производства. Шиллер** (K problematike vývoja konštrukcie fotokolorimetra domácej výroby. Schiller Pavel), Techn. práca, 1956, **8**, № 2, 57—58 (словац.)

Описана конструкция двух фотоколориметров (ФК): 1) ФК, выпускаемого чешской промышленностью (ФКI), и 2) ФК, производство которого будет освоено в ближайшее время (ФКII). ФКI описан ранее (РЖХим, 1956, 65423). ФКII отличается от ФКI наличием двух зеркал вместо одного полупрозрачного, благодаря чему устраняются возможные ошибки, вызванные изменением со временем отражательной способности зеркала. В. Свиридов

1351. **К проблеме фотоколориметров чехословацкого производства. Шиллер, Палдан** (K problematike fotokolorimetrov čs. výroby. Schiller P., Paldan M.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 81—82 (словац.)

См. пред. реф.

1352. **Вакуумный осушитель с подогревом. Уодсуэрт** (Heated vacuum desiccator. Wadsworth F. T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 287 (англ.)

Предложен вакуумный осушитель с подогревом для быстрого удаления р-рителей. Подогрев осуществляется фарфоровой плиткой, мощностью ~0,5 *вт/см*², установленной на подставке из жаропрочного стекла на дне эксикатора. Электрич. контакт осуществляется серебряными секторами в $^1/_5$ окружности плитки и пружинными латунными контактами. Ток подводится к контактам двумя проводниками, проходящими через

отверстия 1,6 *мм* в стенках эксикатора, уплотненных дорцеланцементом. А. Лошманов

1353. **Прибор для получения сухого хлористого водорода.** Т а н и г у т и, Д ж е н з (Anhydrous hydrogen chloride generator. T a n i g u c h i H a r r y, J a n z G e o r g e J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 287—288 (англ.)

Прибор состоит из сосуда с запасом H_2SO_4, которая через капельную воронку поступает в реакционный сосуд (РС), заполненный 5—50 *г* NaCl. Образующийся HCl пропускают через барботер с конц. H_2SO_4 и через 3 колонки с драйеритом и стеклянной ватой. Отработанную реакционную смесь удаляют из РС сифоном. В. Мунтерс

1354. **О пробое диэлектрика при разрядах озонатора.** Р а м а я, Р а м а к р и ш н а - Р а о (On dielectric breakdown in ozoniser discharges. R a m a i a h N. A., R a m a k r i s h n a R a o M. V.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, 2, № 1, 12—16 (англ.)

Разработан метод вычисления постоянной озонатора для данного озонатора системы Сименса и газа с известными физ.-хим. свойствами. На основании найденной постоянной озонатора можно производить колич. изучение других сред, заключенных в тот же озонатор. В. Мунтерс

1355. **Об уносе нелетучих веществ при дистилляции их водных растворов.** К о л а р о в, Т р а н д а ф и л о в (Über das Mitreissen nichtflüchtiger Stoffe bei der Destillation ihrer wässerigen Lösungen. K o l a r o w N., T r a n d a p h i l o w Tr.), Докл. Болгар. АН, 1954 (1955), 7, № 3, 13—16 (нем.; рез. русс.)

Рассмотрено загрязнение дистилл. воды, обусловленное кипением р-ра. В работе использованы 0,1; 0,5; и 1 н. р-ры KCNS, KBr, K_2SO_4 и К-цитрата, приготовленные на дистилл. воде. Установлено, что различные анионы по степени получающегося загрязнения располагаются в следующем ряду: цитрат $> SO_4^{2-} > Br^- > CNS^-$. Показано, что загрязнение тем больше, чем ниже т-ра дистилляции, чем равномернее нагрев пространства над р-ром, чем энергичнее барботаж. Отмечено полное устранение загрязнения, если дистилляция осуществляется без формирования пузырьков в исходном р-ре. Дана в общих чертах классификация загрязнений дистилл. воды. Г. Бабкин

1356. **Метод измерения влажности дробленого материала пикнометром.** Э й м а н, П ё т р о в с к и й и Х л а д ы н ю к (Metoda pomiaru wilgotności kruszywa piknometrem. E y m a n K r y s t i a n, P i o t r o w s k i S t a n i s ł a w, H ł a d y n i u k W ł o d z i m e r z), Mater. budowl., 1955, 10, № 11, 300—304 (польск.)

Пикнометр (П), использованный авторами для определения влажности, состоит из стеклянной банки емк. ~1 *л* с металлич. конич. крышкой, имеющей вверху отверстие диам. 6 *мм*. Сначала определяют вес P_1 пикнометра, заполненного H_2O, затем П опорожняют, засыпают в него 1 *кг* исследуемого материала, заливают H_2O и завертывают металлич. крышку, встряхиванием удаляют пузырьки воздуха, доливают водой до верху и снова взвешивают. Полученный вес G_1 является суммой весов П, 1 *кг* влажного дробленого материала и воды. Разность весов $(G_1 - P_1)$ является величиной, на основании которой можно определить степень влажности дробленого материала. Приводятся ф-лы для подсчета влажности. П. Кинкулькин

1357. **Легко изготовляемый обратный холодильник.** К о д а (簡単にできる還流冷却器. 甲田善生), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 11, 488 (япон.)

Холодильник представляет собой U-образную трубку с коленами разного диаметра, вставляемую внутрь пробирки на половину ее длины. Через холодильник пропускается охлаждающая жидкость. Пары жидкости, кипящей на дне пробирки, конденсируются в узком зазоре между стенками пробирки и холодильником и стекают обратно на дно пробирки. А. Сарахов

1358. **Стеклянная аппаратура для проведения реакций при давлениях ниже 1 *мм* рт. ст. в условиях непрерывного перемешивания.** Г а д о б а ш, Р е х (Skleněná aparatura pro reakce při tlacích pod 1 mm/Hg za současného míchání. H a d o b á š F., R e c h J o s e f), Chem. průmysl., 1956, 6, № 2, 80 (чеш.)

Прибор представляет собой реакционный сосуд (РС) со вставленной в него на шлифе стеклянной мешалкой, по оси которой сквозь капилляр проникает в РС инертный раз. Скорость подачи последнего и соответственно давление в системе регулируются толщиной капилляра. Т-ра РС регулируется т-рой кипения жидкости, в парах которой сосуд помещен. Для смазки шлифов использован полиэфир фталевой к-ты и дигликоля. В. Свиридов

1359. **Дозировка жидкостей с помощью капельной аппаратуры.** М е й е р, Х а г е р, М ю н ц е л ь (Die Dosierung von Flüssigkeiten mit Tropfgeräten. M e i e r A., H a g e r H., M ü n z e l K.), Pharmac. acta helv., 1956, 31, № 4, 177—256 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследована работа капельных устройств для дозировки жидкостей и дано руководство к практич. применению данной аппаратуры. А. Лошманов

1360. **Простой поглотитель кислорода.** П и к, Р и т т е р (Simple oxygen-scavenger. P e a k R a l p h, R i t t e r D. M.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 2, 109—110 (англ.)

Мотор от очистителя ветрового стекла автомобиля приводит в колебательное движение скребок из нержавеющей стали, который зачищает поверхность сплава 50% Na, 50% K. Непрерывно освежаемая поверхность сплава служит поглотителем кислорода. Отделяемая пыль собирается в спец. ковш. А. Бабад-Захряпин

1361. **Изоляция системы лабораторных труб.** Х р о м ы й (Isolace laboratorního potrubí. C h r o m ý R.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 122—123 (чеш.)

Для изоляции системы лабор. труб, содержащих охлаждающие смеси, применяют резиновые трубки и измельченную корковую массу. Для предохранения от влаги употребляют трубку из поливинилхлорида диам. ~3 *см*. Изоляция заканчивается корковой пробкой, покрытой защитной краской. Н. Туркевич

1362 Д. **Определение молекулярного веса при помощи равновесной ультрацентрифуги.** С и м п с о н (Determination of molecular weight by the equilibrium ultracentrifuge method. S i m p s o n W i l l i a m C o r n e l i u s. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15 № 10, 1876 (англ.)

Сконструирована ультрацентрифуга (УЦ) для определения мол. весов (300—5000) методом равновесной седиментации (Beams J. W. и др., Rev. Scient. Instrum. 1951, 22, 77). Ротор УЦ, вращаемый воздушной турбиной со скоростью 100—300 об/сек, помещен в вакуумной камере (~10^{-5} *мм* рт. ст.). Исследуемый р-р помещается в ячейку, находящуюся в роторе. Распределение конц-ии определялось по виду интерференционных картин, изменяющихся при изменении показателя преломления, который в свою очередь зависит от конц-ии р-ра. Мол. вес вычислялся по ранее предложенной ф-ле (Svedberg, Pedersen K. O. The ultracentrifuge, Oxford Press, 1940). А. Бабад-Захряпин

1363 П. Устройство шкалы к приборам, измеряющим концентрацию водородных ионов pH. Петцельт (Uspořádání stupnice pro přístroje na měřeni hodnost zhuštěni vodíkových iontů Pн. Petzelt Bedřich). Чехосл. пат. 82952, 1.09.54

Предложены две номографич. шкалы — прямолинейная и круговая, позволяющие по величине напряжения (определяемого при измерении pH), непосредственно определять pH в интервале т-р 10—30°. В нижней части номограммы фиксируются значения pH, соответствующие значениям напряжения при 10°; в верхней части откладываются соответствующие значения при 30°. Для определения pH при любой т-ре от 10 до 30° используется движок с вертикально нанесенными значениями т-р и косой штриховкой, каждая линия которой соединяет значения pH, соответствующие одному значению напряжения. В. Свиридов

1364 П. Методика и цельнометаллическое приспособление для введения жидкого абсорбента в резервуар, содержащий смесь газов. Дроз (Process and allmetal device for the introduction of a gas absorbent liquid into a container holding a gaseous mixture. Droz A.), Англ. пат. 717658, 27.10.54

Предложена цельнометаллич. аппаратура для анализа газов, которая позволяет вводить в сосуд с газом жидкий поглотитель и измерять разность давления газа до и после абсорбции при помощи манометров. А. Бабад-Захряпин

См. также: к-и приборы 3331. Спектрографы 186, 1203. Получение монокристаллов 277. Вискозиметр 620. Прибор для опред. природной активности C^{14} 317. Дилатометр для опред. коэфф. термич. расширения 342. Опред. давления паров 354. Хроматография 602. Опред. суммы Ar, Kr и Xe суммы He и Ne 736. Анализ неорганич. в-в 1248, 1259. Анализ органич. в-в 1286. Опред. конц-ии душистых в-в в воздухе 2372. Измерение плотности материалов и содержание в них влаги 1554. Измерение и поглощение кислорода 2768. Опред. плотности сахар. р-ров и известкового молока 2835. Опред. редуцирующих сахаров 2872. Опред. напряжения кислорода в цельной крови 45Бх. Опред. изоэлектрич. точки 54Бх. Прибор зонального электрофореза на крахмале 62Бх. Микроопред. CO_2 в плазме крови 178Бх. Опред. pH крови 180Бх. Опред. уд. веса мочи 183Бх. Опред. красителя в окрашенных полосках бумаги 184Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1365. Химическая промышленность Бретани. II. Галло (Les industries chimiques Bretonnes. II. Gallo A.), Ind. chim., 1956, **43**, № 467, 181—183 (франц.)

Приводится обзор состояния различных отраслей хим. пром-сти: кожевенной, стекольной, керамич., пороховой, газовой и др. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 78609. Ю. Михайленко

1366. Высокие давления. Майор (Les hautes pressions. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1956, **24**, № 6, 33 (франц.)

Перечислены некоторые области хим. пром-сти, где применяются или возможно применение высоких давлений. З. Хаимский

1367 К. Неорганическая техническая химия. Солтыс, Кемпинский (Chemia techniczna nieorganiczna. Sołtys Zdzisław, Kepiński Jósef. Warszawa, PWT, 1955, 456 s., il., 24.60 zł.) (польск.)

1368 К. Основы организации и планирования химических предприятий. Липтак (Základy organizácie a plánovania chemických podnikov. Lipták František. Bratislava, SVTL, 1956, 445 [1] s., il., 23.80 Kčs.) (словац.)

1369 К. Нормализация в химической промышленности. Ордон (Normalizacja w przemyśle chemicznym. Ordon Jerzy. Warszawa, PWT, 1955, 160 s., il., 11.60 zł.) (польск.)

1370. К. Методы очистки минеральных веществ. Новак (Ásványanyagok jövesztésének módszerei. Novák Friqyes. Mernöki Tovabbképző Int. Budapest, 1954 [1955], 811. 13Ft) (венг.)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1371. Радиоактивные изотопы в химической промышленности. Кук (Radioactive isotopes in the chemical industries. Cook G. B.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 3, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60 (англ.)

Обзор. Библ. 31 назв. В. Шацкий

1372. Влияние атомной энергии на промышленность. Флетчер (The impact of nuclear energy on industry. Fletcher J. M.), Chemistry and Industry, 1956, № 22, 474—477 (англ.)

Обзор. Вопросы, связанные с применением в Англии атомной энергии для мирных целей: сырье и материалы, необходимые для работы реакторов; возможные области применения атомной энергии. Затраты на две первые атомные электростанции мощностью 50 000 *квт* составляет ~30—35 млн. фунтов стерлингов. Наиболее перспективно получение электроэнергии за счет атомного топлива и использование радиоактивных изотопов. Л. Херсонская

1373. Применение в технике результатов исследований по атомной физике. Адам (Die Anwendung atomphysikalischer Forschungsergebnisse in der Technik. Adam Hans), Energie und Technik, 1954, **6**, № 7, 146—148 (нем.)

1374. Получение окиси урана из руд по шести технологическим схемам. Линз (Uranium oxide from ores — with six process flowsheets. Linz Arthur), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 5, 205—209 (англ.)

Приведен список з-дов, перерабатывающих U- и V-руды с целью извлечения U_3O_8. Даны различные технологич. схемы процесса получения U_3O_8 или совместного получения U_3O_8 и соединений V, предусматривающие кислотное или щел. разложение руды, разложение под давлением, осаждение или ионный обмен. Л. Херсонская

1375. Ионный обмен в производстве урана. Арден (Ion exchange in uranium production. Arden T. V.), Nuclear Engng, 1956, 1, № 2, 68—71 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Описана стандартная технологич. схема извлечения U из р-ра после кислотного вскрытия бедной руды. Применяется 3-колонная установка (2 колонны на экстракции и одна регенерируется); адсорбент — сильноосновная анионообменная смола типа De-Acidite FF. Элюэнт — слабокислый р-р NaCl. Установка работает автоматически. 50% стоимости продукта приходится на добычу руды, размол и измельчение; 30% — на выщелачивание и фильтрацию; 10—20% — на ионный обмен и осаждение. Л. Херсонская

1376. Способ разделения циркония и гафния. Юре Ж., Сен-Жам Р. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 513—522

Изучалась противоточная экстракция (Э) Zr р-ром трибутилфосфата в уайт-спирите. Установлено, что для Э наиболее благоприятна среда HNO_3, но она способствует Э как Zr, так и Hf. $NaNO_3$ дает избирательное извлечение Zr; NH_4NO_3— менее эффективный высаливатель, чем $NaNO_3$. С увеличением конц-ии Zr степень извлечения его уменьшается в зависимости от характера разбавления р-ра. Hf экстрагируется после извлечения Zr. При конц-ии Zr $>$ 5 *г/л* коэфф. разделения (если Hf : Zr $\approx$ 2%) остается примерно постоянным. Дополнительная очистка экстрагированного Zr, в котором содержится $\sim$0,1% Hf, достигается промывкой органич. р-ра исходной смесью HNO_3-$NaNO_3$. Извлечение Zr из органич. фазы производится промывкой H_2O или р-ром электролита. Однако в подкисленном HNO_3 р-рителе Zr претерпевает изменения (характер которых не установлен), препятствующие его извлечению. Необходимо производить промывку водой по мере выхода р-ра из смесителя. Р-ритель может возвращаться в цикл до 10 раз (он теряется за счет частичного гидролиза и растворения в воде $\sim$ 2%). На полузаводской установке применялся р-р, содержащий Zr 30 *г/л*, HNO_3 3 *моль/л*, $NaNO_3$ 3,5 *моль/л*. Э осуществлялась 60%-ным р-ром трибутилфосфата. Промывной р-р содержал 3 *моль/л* HNO_3 и 3,5 *моль/л* $NaNO_3$. Необходимо $\sim$6 теоретич. тарелок для получения Zn с 0,01% Hf при 90%-ном выходе. Применялся каскад из 9 смесителей-отстойников, емкость каждого 15 *л*, а эффективность эквивалентна $\sim$0,75 теоретич. тарелки. Обогащенный р-ритель содержал 10 *г/л* Zr, в водн. фазе — 42% Hf. Zr определялся колориметрич. путем или титрованием с комплексоном; Hf — спектрографически или с помощью облучения. Л. Херсонская

1377. Опытная установка для разделения компонентов ядерного топлива. Пейдж, Рейсман, Гудман, Скарлетт (Pilot plant for separation of reactor fuel elements. Page W. R., Raseman C. J., Goodman E. I., Scarlett C. H.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 12, 566—570 (англ.)

Описывается процесс разделения продуктов частичного распада ядерного топлива, состоящий из двух стадий: жидкофазного фторирования при помощи BrF_3 или ClF_3 с последующей ректификацией фторидов различных элементов; целевым продуктом является UF_6, который затем подвергается обогащению диффузионным методом. Этот способ открывает возможность выделения PuF_6. Приводятся данные об упругостях пара в пределах т-р 200—500° К следующих в-в, входящих в состав смесей: AsF_5, SeF_6, Cl_2, TeF_6, JF_7, ClF_3, HF, MoF_6, BrF_5, UF_6, Br_2, PuF_6, JF_5, BrF_3, SbF_5, TeF_4 и RuF_5. Компонентами более летучими, чем BrF_3, являются JF_5, MoF_6, TeF_6, SeF_6 и AsF_5; последние 4 имеют большую летучесть, чем UF_6. При рассмотрении процесса выделения UF_6 могут не учитываться компоненты с меньшей летучестью, чем BrF_3. Опыты на лабор. ректификационной установке показали, что существенное влияние в процессе разделения оказывает наличие Te^{129} с периодом полураспада 32 дня, содержащегося в виде TeF_6, отделяющегося от UF_6 труднее, чем это следует из данных об упругостях паров. Было высказано предположение, что уменьшение летучести Te обусловлено образованием Te_2F_{10} или комплексов TeF_6 с BrF_3, Br_2 или BrF_5. Опытная установка для ректификации состояла из двух колонн диам. 50 *мм*, высотой 2,75 *м*; насадка из колец диам. 4 *мм* (проволока 0,5 *мм*). Анализ смесей производился радиационными методами. Описывается техника работы на опытной установке и результаты испытаний; так, при разделении смеси 3 мол. % UF_6 и 97 мол. % BrF_3 во 2-й колонне, работавшей при флегмовом числе 30, получен дистиллат, содержавший $\geqslant$99,9% UF_6; содержание UF_6 в кубовой жидкости составляло 0,05%. По данным опытов, в предположении применимости закона Рауля, рассчитана ВЭТТ, оказавшаяся равной 115—150 *мм*, что вдвое больше, чем для смеси *н*-гептан — метилциклогексан. Исследовалось образование Te- и Se-комплексов с разными соединениями. Данные опытов приводят к заключению о возможности перехода Te в присутствии BrF_3 или BrF_5 в нелетучую форму, через промежуточный (по летучести) продукт Te_2F_{10}. В. Коган

1378 П. Способ получения урана. Мугард (Sätt att framställa uran. Mogard H.) [Försvarets Forskningsanstalt]. Швед. пат. 148722, 17.05.55

UF_4 восстанавливают смесью (или сплавом) из 30—80% Mg и Ca (остатка) в печи в защитной атмосфере. Восстановление ведут в расплаве, внося одну или обе компоненты р-ции порциями; т-ру р-ции поддерживают между т-рой кипения сплава и т-рой плавления, образовавшейся при р-ции смеси CaF_2 и MgF_2. К. Герцфельд

1379 П. Получение тетрафторида урана. Робертс (Preparation of uranium tetrafluoride. Roberts Alexander M.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 511413, 29.03.55

UF_4 получают нагреванием суспензии окиси $U(U_3O_8)$ в водн. р-ре HF до т-ры кипения при добавлении избытка (от потребного для восстановления до U^{4+}) восстановителя ($SnCl_2$). В. Борисова

См. также: Переработка продуктов атомного распада 448, 681, 691, 705

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1380. Сера. Дьюккер, Эдди (Sulphur. Duecker W. W., Eddy E. W.), Mining Congr. J., 1956, 42, № 2, 65—67 (англ.)

Обзор развития пром-сти S и H_2SO_4 в США, Мексике и Канаде. Приведены данные по США (за 1941 и 1954 гг.): добыча природной S и пиритов, использование обжиговых газов, улавливание H_2S из газов (природного, коксового, переработки нефти), регенерация отработанной H_2SO_4, получение H_2SO_4 расщеплением кислых гудронов, импорт и потребление по отраслям пром-сти (в 1952—1955 гг.). Г. Рабинович

1381. Изучение проблем сухой газоочистки. Сообщение I. Люкс-(лаута-) масса как активный структурированный контакт. Зимон, Маршан (Untersuchungen zur Aufklärung des Problems der trockenen

Gasreinigung. I. Lux-(Lauta-) Masse als aktiver Skelettkontakt. Simon A., Marchand M.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **277**, № 1—2, 1—16; Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden 1953/1954, 3, № 3, 329—336; Energietechnik, 1955, 5, № 3, 133—136 (нем.)

Определены активности (А) гидроокисей железа (**I**) различного происхождения при поглощении H_2S из светильного газа. Выдвинута гипотеза, по которой эффект активации при изготовлении контактных катализаторов, содержащих **I**, аналогичен эффекту, происходящему при изготовлении металлич. скелетных катализаторов по способу Ренея; активными получаются только продукты гидролиза смешанных кристаллов щел. алюминат-феррита (**II**), в которых алюминат находится в избытке. При гидролизе алюминат растворяется в NaOH и образуется **I** с разрыхленной вторичной структурой и повышенной А. Степень разрыхления приближенно характеризуется насыпным весом (НВ). γ-FeOOH обладает макс. НВ (4 *см³/г*) и наибольшей А (99,13% Fe_2S_3). Лаута-масса (побочный продукт пирогенетич. переработки боксита) и **I**, полученный из **II**, содержащего 25% феррита, имеют одинаковые НВ (1,6) и близкие А (68,84% и 61,20% соответственно). Меньшие значения НВ и А показывают образцы **I**, полученные из **II**, содержащего 50% феррита (1,4 и 48,96%), 75% феррита (0,67 и 6,60%) и **I** из 100%-ного феррита (0,65 и 2,92%). Аморфная **I** имеет НВ 0,83 и А 23,74%. Исключением является α-FeOOH: при НВ большем, чем у Лаута-массы (1,7), а миним. (1,64%). Это объяснено процессом старения, происходящим при изготовлении α-FeOOH. Приведены объяснения различной активности **I**. Библ. 86 назв.

Г. Рабинович

1382 П. Способ снижения содержания сероводорода и (или) элементарной серы в отходящих газах (Process for reducing the hydrogen sulphide and/or free sulphur content of effluent gases) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 733004, 6.07.55

H_2S и (или) S, находящиеся в газах (отходящих из установок для получения S из H_2S), окисляют в SO_2 кислородом при т-ре 150—400° над катализатором, содержащим 3—10% V_2O_5 на носителе с поверхностью ⩾100 *м²/г*. Рекомендуются т-ры 150—300° (225—275°), в качестве носителя — гели Al_2O_3, SiO_2 (или их смесь), активированные глины; носитель с поверхностью предпочтительно >150 (250—400) *м²/г* применяют в виде кусков, приготовленных прессованием или штамповкой. Пример: продажный активированный Al_2O_3 с поверхностью 280 *м²/г* пропитывают р-ром V_2O_5 в щавелевой к-те, сушат при 120°, нагревают до 450°, а затем дробят до размера ~6 *мм*. Газы можно предварительно пропустить при 150—400° над бокситом, содержащим Fe.

Г. Рабинович

1383 П. Промывка газов для извлечения двуокиси серы (Washiug sulphur dioxide from gases) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 165970, 24.11.55

Для предупреждения образования сульфата газы, содержащие SO_2, промывают (в течение короткого промежутка времени) ароматич. основаниями с добавлением воды (или без нее) в распылительном скруббере. Немедленно после абсорбции смесь разделяют на компоненты в центробежном десорбере. Г. Рабинович

1384 П. Способ обработки огарка, полученного при производстве серной кислоты. Мацудзука (硫酸滓の處理方法。松塚清人) [八幡製鉄株式會社, Явата Сэйтэцу Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5056, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 19, 13064 (англ.)]

Смесь из 1 ч. пиритного огарка, полученного при произ-ве H_2SO_4 и содержащего (в %): CuO 0,44, S 4,97, Fe 61,12 и силикатов 7,55, вместе с 4 ч. воды и 0,02 ч. порошка Fe измельчают в шаровой мельнице до размера частиц <0,075 *мм* (pH 4—5). Затем добавляют (в *г* на 1 *т*): $C_2H_5OCS_2Na$ 20, пенообразующего в-ва 5 (для флотации CuS и осаждения Cu) и олеата-Na 100 (для отделения CuS). Флотированный Cu-концентрат содержит (в %): Cu 6 и S 25; осажденная фракция Cu 0,1 и Fe 85 (выход 85%). Г. Рабинович

1385 П. Мононадсерная кислота. (Permonosulphuric acid) [Stevensons (Dyers) Ltd]. Австрал. пат. 165949, 24.11.55

H_2O_2 смешивают с равным (или большим) объемом H_2SO_4 с конц-ией >75%. Полученную смесь H_2SO_5, H_2SO_4, воды и H_2O_2 охлаждают для торможения дальнейшей р-ции и немедленно разбавляют водой до получения р-ра, содержащего ⩽15 вес. % H_2SO_5.

Г. Рабинович

См. также: 1994

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1386. Производство аммиака конверсией [природного] газа. Ридел (Ammonia manufacture by gas reforming. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 47, 106—107, 110, 113 (англ.)

Описан з-д Phillips Chemical Co. в Адамс Терминал вблизи Пасадены (Техас, США) производительностью 450 *т/сутки* NH_3. Газ поступает на з-д под давл. 5,6 *ати*, очищается от соединений S активированным углем, конвертируется водяным паром в 2 ступени (после 1-й ступени добавляется воздух — источник N_2), проходит конверсию CO (давление после конверсии 1,75 *ати*), очистку от CO_2 р-ром моноэтаноламина, компрессию (компрессора с газовым двигателем) до 130 *ат*, аммиачно-медную очистку, компрессию до 350 *ат* и поступает в 3 колонны синтеза. Г. Рабинович

1387. Производство аммиака на базе водорода, получаемого в качестве побочного продукта. Апдеграфф, Мейленд (Ammonia from by-product hydrogen. Updegraff Norman C., Mayland B. J.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 12, 156—159 (англ.)

Сравниваются 3 способа произ-ва NH_3 на базе H_2, получаемого при каталитич. реформинге нефти и содержащего 50—90% H_2 и 50—10% CH_4 совместно с другими углеводородами): 1) конверсия углеводородов (УВ) водяным паром: 2) неполное окисление УВ; 3) разделение газов методом глубокого охлаждения. Максим. выход NH_3 на 1 моль исходного газа получается по 1-му способу (особенно при большом содержании УВ). При 2-м способе используется повышенное давление исходного газа, производятся меньшие капиталовложения и уменьшается стоимость произ-ва. 3-й способ отличается компактностью установки и относительно небольшими капиталовложениями. В качестве примеров приведены стоимость произ-ва NH_3 и капиталовложения для з-дов по 3-му способу (55 *т/сутки*) и 1-му (110 *т/сутки*). Г. Рабинович

1388. Некоторые проблемы отвода тепла, выделяющегося при синтезе аммиака. Густавсон (Neki problemi odvodenja reakcione topline kod sinteze amonijaka. Gustavson Per), Kemija u industriji, 1956, 5, № 1, 1—5 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рассматриваются методы снижения т-ры катализатора при синтезе NH_3. Приведенные расчеты показывают, что получение пара за счет тепла, выделяющегося

при этой р-ции, увеличивает расход энергии на компрессию газа, ввиду чего не дает экономич. преимуществ.
Г. Рабинович

1389. Поглощение окислов азота гидратом закиси марганца. **Пурцеладзе Х. Г., Джикия С. И., Карумидзе З. А., Чкония Т. К.,** Тр. Ин-та металла и горн. дела АН ГрузССР, 1956, **7**, 239—247

Результаты лабор. опытов по поглощению окислов N при конц-ии их $\sim$0,3% и комнатной т-ре Mn-рудами (карбонатной, пористой, пиролюзитом) и пастообразной $Mn(OH)_2$, содержащей до 65% воды (смешанной для уменьшения сопротивления с древесными опилками), показали, что Mn-руды быстро теряют свою активность и что для поглощения окислов N можно применять только $Mn(OH)_2$. Из образующегося $Mn(NO_3)_2$ можно регенерировать $Mn(OH)_2$ действием NH_4OH или при термич. диссоциации получать активную MnO_2 или Mn-концентраты. Г. Рабинович

1390 П. Способ абсорбции нитрозных газов, получающихся при сжигании аммиака в высококонцентрированной азотной кислоте (Verfahren zur Absorption von bei der Ammoniakverbrennung entstehenden nitrosen Gasen in hochkonzentrierter Salpetersäure) [Pintsch Bamag A.-G]. Пат. ФРГ 940043, 8.03.56

Степень окисления газов, поступающих из печи сжигания NH_3, содержащих 90—95% NO_2, освобожденных от паров H_2O охлаждением и затем окисленных при контакте с $\sim$98%-ной HNO_3, доводится до 100%. Затем эти газы подвергаются промыванию в высококонц. HNO_3 на одной отдельной ступени. Разб. HNO_3, образующаяся до или в процессе окисления газообразных окислов N, используется для поглощения паров HNO_3, возникающих при абсорбции N_2O_4, после чего уже более крепкая к-та перерабатывается в конц. HNO_3 вместе с N_2O_4 или с абсорбционной к-той, содержащей N_2O_4. В. Шацкий

1391 П. Использование окислов азота. **Огг, Рей** (Recovering nitrogen oxides. Ogg R. A., Jr, Ray J. D.). Австрал. пат. 162755, 26.05.55

Соли HNO_3 из NO получают в одну стадию контактированием NO при повышенной т-ре со щел. абсорбентом (одним из окислов щел. или щел.-зем. металлов) в присутствии свободного O_2 и окислительного катализатора (Fe_2O_3, Ni_2O_3 или Co_2O_3). В. Борисова

1392 П. Способ выделения аммиака из паров цианистоводородной кислоты. **Кагитани** (粗青酸ガスのアンモニヤ除去法。鍵谷勤), [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Япон. пат. 270, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14137 (англ.)

Газообразный HCN, содержащий NH_3, обрабатывают сухим SO_2, получают твердый NH_2SO_2H или $NH_2SO_2NH_4$. Выход HCN (несодержащего NH_3) составляет >90%. Г. Рабинович

См. также: 644, 1912, 3266

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1393. Получение каустической соды взаимодействием сернистого натрия с марганцовыми рудами и отходами производства (Марганцовистый способ). **Какабадзе В. М., Иванова Т. А.,** Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 30—41 (рез. груз.)

Изучалась возможность замены дорогой пероксидной руды дешевыми рудами и отходами произ-ва: черная бельта, красная бельта, карбонатная Mn-руда, анодный шлам одного из действующих з-дов и марганцовый шлам — отход чиатурской марганцовой пром-сти. Установлено, что карбонатная Mn-руда имеет очень низкую обессеривающую способность. Значительно большую активность проявляют красная бельта (90%) и черная бельта (92%); анодный и маргонцовый шламы дают при оптимальных условиях степень обессеривания 94—95%. Оптимальные условия процесса: комнатная т-ра, соотношение $Na_2S : MnO_2 = 1 : 1,5$, конц-ия р-ра Na_2S 11,5—12%, время 3 часа, тонкость помола 400 *отв/см*^{2}. В. Борисова

1394. Производительность компрессоров в зависимости от концентрации CO_2 в газе в производстве кальцинированной соды. **Буда, Ионеску** (Productivitatea compresoarelor in raport cuconcentraţia CO_2 din gaze (In fabricaţia sodei calcinate). Buda A., Ionescu Valeria), Rev. chim., 1956, **7**, № 3, 144 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассматривается вопрос увеличения производительности компрессоров путем повышения конц-ии CO_2 в газе. Г. Рабинович

1395 П. Способ производства бикарбоната натрия и сульфата аммония. **Фукумото, Ито, Ода** (重曹並に硫安の製造法。福元武雄, 伊藤正典, 織田健一) [財團法人野口研究所, Дзайдан ходзин Ногути кэнкюсё]. Япон. пат. 5875, 14.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 16372 (англ.)]

Маточный р-р после отделения $NaHCO_3$ по аммиачно-содовому способу, насыщ. $(NH_4)_2SO_4$ и содержащий Na_2SO_4 1,25 и NH_4HCO_3 1,5 моля в 1 *кг* воды при 70°, оставляют стоять для разложения части NH_4HCO_3 (0,2 *моля/кг*) на $(NH_4)_2CO_3$ и H_2O. Полученный р-р обрабатывают 3,8 моля Na_2SO_4 и 127 *г* H_2O при 25,5°, а затем охлаждают для осаждения 3,8 моля $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$ (I). Фильтрат обрабатывают NH_3 и CO_2 для осаждения $NaHCO_3$. Маточный р-р от $NaHCO_3$ рециркулируют для осаждения I. Повторяют попеременно осаждение I и $NaHCO_3$. При нагревании 3 *кг* I и 1 моля $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при 60° получают осадок 1,8 молей Na_2SO_4 и р-р, содержащий главным образом $(NH_4)_2SO_4$. Р-р охлаждают до 20° для выделения 0,7 молей I, маточный р-р концентрируют для получения $(NH_4)_2SO_4$, а затем рециркулируют его в качестве разбавителя для р-ции I с $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Г. Рабинович

1396 П. Производство карбоната натрия (Manufacture of sodium carbonate.) [Diamond Alkali Co.]. Англ. пат. 723611, 9.02.55

Питатель и смеситель, использующиеся при работе по аммиачно-содовому методу для влажного $NaHCO_3$ рекомендуется покрывать смолообразным материалом неполярного гидрофобного характера (или делать из этого материала), напр. политетрафторэтиленом. Диэлектрич. постоянная этого материала должна быть больше, а коэфф. трения скольжения меньше, чем соответствующие величины для кристаллов $NaHCO_3$.
Л. Херсонская

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1397. Развитие калийной промышленности. **Борисов В. М., Афанасьев Н. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 2, 146—149

Обзор состояния калийной пром-сти за рубежом и в СССР. Методы добычи солей K и получения KCl из сильвинита: хим., флотационный, статич. гравита-

ционный (основан на различной плотности сильвина — 1,987 *г/см*³ и галита — 2,17 *г/см*³, смесь которых помещается в тяжелую жидкость или суспензию тонкоизмельченного магнетита в маточном р-ре, уд. вес которой является средним между весами разделяемых минералов) и гидроциклонный. Г. Рабинович

1398. Сульфат натрия в Индии. С а п р е (Sodium sulphate in India. S a p r e R. K.), Chem. Age India, 1956, **7,** № 1, 55—58 (англ.)

Разработан способ очистки тенардита (90—96% Na_2SO_4) — отброса произ-ва NaCl из рассола озера Дидвана (Раджастан) — от органич. примесей. Тенардит растворяют в воде, насыщ. р-р выдерживают в отстойниках, фильтруют, концентрируют испарением на солнце или выпариванием и сушат полученный 99%-ный Na_2SO_4, затем кристаллизуют из р-ра при охлаждении (в бассейнах в зимние ночи или к кристаллизаторах) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Обсуждаются возможности получения $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ кристаллизацией в зимнее время из рассола озера Дидвана и из рапы — отхода произ-ва NaCl на озере Самбхар. Г. Рабинович

1399. Получение соли высокой чистоты. Д ж а с с а в а л л а (Preparation of high purity salt. J a s s a w a l l a J. P.), Chem. Age India, 1956, **7,** № 1, 53—54 (англ.)

Соль, полученную при испарении морской воды в бассейнах и содержащую (в %): NaCl 98,12, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ 0,71, $MgSO_4 \cdot H_2O$ 0,11, $MgCl_2$ 0,62, нерастворимых 0,44, измельчают, превращают в пульпу добавлением морской рапы (23—24° Bé), центрифугируют и промывают рассолом (3—4° Bé); полученную соль с пониженным содержанием $MgSO_4 \cdot H_2O$ (0,07%) и $MgCl_2 \cdot H_2O$ (0,06%) растворяют в миним. кол-ве свежей воды, нагревают р-р до кипения и осаждают Mg и Ca, добавляя последовательно $Ca(OH)_2$ и 10%-ный р-р Na_2CO_3 (предварительно превращают $NaHCO_3$ в Na_2CO_3 нагреванием до 200°). После охлаждения отфильтровывают р-р NaCl, содержащий следы Na_2SO_4 и Na_2CO_3, концентрируют его в открытых чанах до $^1/_4$ объема, отделяют кристаллы соли центрифугированием, сушат их при 140° и измельчают. Продукт содержит (в %): NaCl 99,95, Na_2CO_3 0,015, Na_2SO_4 0,028, $MgCo_3$ 0,002, нерастворимых 0,005; выход 65%. Для получения пищевой соли можно несколько продолжить кристаллизацию и получить менее чистый продукт с выходом 75—80%. Этот продукт измельчают до размеров 30,—60 меш и добавляют к нему 0,5% $Ca_3(PO_4)_2$. Г. Рабинович

1400. Получение высококачественной баскунчакской соли осветлением. К у з ь м и н Н. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та соляной пром-сти, 1954, № 1, 4—31

Приведены результаты опытов (на установке производительностью 6 *т/час*) по очистке баскунчакской соли от 0,5—0,58% илистых примесей (придающих соли грязножелтый цвет) до содержания их 0,04—0,05%. Столовую соль получали методом осветления—промывкой дробленой (до размера зерен 0,8—1,2 *мм*) соли рапой. Разработана схема з-да для получения столовой соли высокого качества из баскунчакской и других солей; также доказана экономическая рентабельность строительства з-да в районах потребления соли. Указывается на необходимость разработки шкалы белизны соли. Отмечается важность рассева соли по фракциям для обеспечения ее хорошего внешнего вида. Г. Рабинович

1401. Опытная установка с движущимся слоем для разложения сульфата аммония. Д е л а п л е й н, М а к - К а л л о х (Pilot plant for decomposing ammonium sulfate uses moving bed. D e l a p l a i n e J. W., M c C u l l o u g h R o b e r t F.), Chem. Engng Progr., 1955, **51,** № 11, 499—503 (англ.)

Описана установка для разложения $(NH_4)_2SO_4$ (I) (производительностью 45 *кг* в час), получаемого в качестве побочного продукта, с целью циклич. использования NH_3 и окислов S. В верхней реакционной зоне аппарата с футеровкой (внутренний диам. 250 *мм*, высота 9 *м*) при 500° I разлагается при контактировании с нагретым до 550—600° движущимся вниз слоем алундовых шариков диам. 6,3 *мм*, импрегнированных ZnO, причем SO_3 связывается с ZnO, образуя $ZnSO_4$, а NH_3 и водяные пары отводятся и направляются в водяной скруббер. Указанную р-цию (эндотермич.) следует проводить при возможно низкой т-ре для уменьшения окисления NH_3. Охлажд. до 450° шарики проходят зону подогрева, где нагреваются до 650° (ниже т-ры разложения $ZnSO_4$) газами из верхней горелки (с добавкой вторичного воздуха для снижения т-ры). Большая часть этих газов выходит затем из аппарата ниже реакционной зоны. Далее слой шариков проходит зону разложения, где нагревается дополнительно газами из нижней горелки; здесь при 850—1000° $ZnSO_4$ разлагается на ZnO (эндотермич. р-ция) с выделением SO_3, разлагающейся в свою очередь на SO_2 и O_2. Для уменьшения разложения SO_3 т-ра должна быть по возможности низкой. Окислы S удаляются из аппарата поступающим снизу потоком подогретого воздуха и направляются в скруббер, где поглощаются. Выходящие из аппарата шарики с т-рой 850° поступают в нижний бункер, откуда подаются (пневматически) подогретым воздухом в верхний бункер, из которого поступают в аппарат. Выход NH_3 достигает 90%. Указаны мероприятия, проведенные для устранения неполадок в работе установки. Результаты опытов показывают, что при противотоке шариков и газа т-ра разложения $ZnSO_4$ снижается на 100—150°. В аппарате с движущимся слоем можно проводить большое кол-во тепла в небольшой объем твердого материала. Предложена схема заводской установки, в которой в реакционной зоне слой шариков и газы движутся прямотоком, а в зоне разложения — противотоком. Выделяющиеся при разложении газы поступают в абсорбер для поглощения SO_3 при помощи 90%-ной H_2SO_4 и по выходе из абсорбера подогреваются и возвращаются в нижнюю часть аппарата. Между зонами в аппарат подается инертный газ для предупреждения смешения потоков двух газов (NH_3 и SO_3). Г. Рабинович

1402. Некоторые замечания о рассоле и рапе озера Самбхар. П р а с а д, М е х т а (Some observations on the Sambhar Lake brine and bitterns. P r a s a d M a t a, M e h t a D. J.), Chem. Age India, 1956, **7,** № 1, 59—60 (англ.)

Приведен обзор работ по очистке рассола из озера Самбхар (Индия) от органич. в-в, окрашивающих в красный цвет соль (получаемую из этого рассола), и работ по использованию маточного р-ра и рапы для получения основного карбоната Mg или соды. Библ. 2 назв. Г. Рабинович

1403. О режиме слива карбида кальция через одну летку. К а з а р я н П. Е., Хим. пром-сть, 1956, № 2, 99—102

Приведено описание и результаты обследования (на 3 з-дах) 3-фазных карбидных печей с расположением электродов в ряд, мощностью 5000 и 7500 *ква*, при работе со сливом CaC_2 через одну летку (что позволяет применять грануляционный охлаждающий барабан). Лучшие результаты (наиболее устойчивый режим при высоком качестве CaC_2 и меньшем расходе электроэнергии) получены на переоборудованной печи, имеющей уклон пода от крайних фаз к центру и хорошую теплоизоляцию (потери тепла $\leqslant$ 400—500 *ккал/м*² *час*). Основными условиями устойчивого режима слива (без перехода на крайние фазы) являются поддержание горячего состояния печи (что обеспечивает получение высокопроцентного CaC_2, и сохранение в ванне опре-

деленного запаса расплава), а также правильная корректировка шихты, при которой состав шихты должен обеспечить образование эвтектич. смеси расплава (30% CaO и 70% CaC_2) с т. пл. 1630°, и оптимальное расстояние между электродами. Г. Рабинович

1404. Способ переработки ильменита с применением сульфата натрия. Такимото, Хаттори (イルメナイト鑛のボウ硝および還元炭混合物處理について。瀧本半三，服部弘)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 654—656 (япон.)

Индийский ильменит (TiO_2 53,1%, FeO 35,1%) и малайский ильменит (TiO_2 47,6%, FeO 41,5%) смешивали с коксом или древесным углем (нелетучий C 83%) и Na_2SO_4 в молекулярном соотношении FeO : Na_2SO_4 = 1 : 1,5 и Na_2SO_4 : C (нелетучий) = 1 : 2,2 и прокаливали при 900—1200° различное время (до 3 час). Примеси отделяли промывкой водой и кипячением в 5%-ной H_2SO_4. Оптимальные условия прокаливания: т-ра 1100° и время 2—3 часа. Рекомендуется экстракция к-той при т-ре >100°, напр., при 180°, для разложения Na_2O, которая в противном случае остается в сыром TiO_2. Этот процесс был применен для мелкой руды, причем был получен продукт, содержащий 85% TiO_2.

Chem. Abstrs, 1955, **50**, № 12, 8978. Katsuya Inouye

1405. Исследования процесса азотирования титана. Сато, Ямане (Studies on the nitriding of titanium. Satoh Shun-ichi, Yamane Kōshin), J. Scient. Res. Inst., 1955, **49**, Dec., 325—330 (англ.)

Нитрид Ti получали обработкой Ti-проволоки и прутков при помощи NH_3 в течение 16 час. при т-ре 870°. Измерена H_V образовавшегося TiN (750—850), получены микрофотографии и электронограммы. Нитрид более электропроводен, чем металлич. Ti. Определены термо-э. д. с. термопары TiN-Pt, составляющие 0,27 и 4,1 *мв* для т-р 22 и 416° соответственно. При т-рах 250—400° имеет место гистерезис. Измерен нормальный потенциал азотированного Ti-прутка по отношению к 0,1 н. к. э. В 1 н. H_2SO_4 TiN положительнее Ti на ~0,17 *в*, в 1 н. NaOH на ~0,14 *в* и в 1 н. NH_4Cl на ~0,04 *в*. Л. Херсонская

1406. Двуокись титана для синтеза монокристаллов рутила. III. Получение и свойства аммонийтитанилсульфата. Таки, Кунитоми (合成宝石原料酸化チタンの研究。第3報。アンモニウムチタニルサルフェートの生成およびその性狀。瀧貞男，國富稔)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 8, 534—535 (япон.)

При смешении $TiCl_4$, H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ (по 1 молю) получены прозрачные кристаллы $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (I) с выходом ~75%. При стоянии на воздухе кристаллы становятся белыми. Рекомендуется перекристаллизация из 20%-ной HCl. I гидролизуется в разб. HCl или разб. H_2SO_4. Кристаллы I имеют куб. решетку с константой 17·57±0,02 Å и d_4^{15} = 2,005. Приведены в таблицах данные рентгенограмм для I, высушенного воздухом и дегидратированного. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 43753.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 12, 8025. K. Jnouye

1407. Опыт получения натриевого, цинкового и бариевого селенита для стекольной промышленности. Джамбазова, Симова (Относно получаването на натриев, цинков и бариев селенит за стъкларската промишленост. Джамбазова Т., Симова В.), Лека промишленост, 1955, № 5, 42—43 (болг.)

Предложен аппарат и метод для получения селеновой к-ты из промытых и нейтрализованных Na_2CO_3 селеновых шламов (отхода при произ-ве H_2SO_4) путем окисления их O_2 в присутствии NO_2 (струя чистого, сухого O_2 пропускается сквозь дымящую HNO_3). В начале р-ции т-ра 200°, затем 400—500°; по мере улетучивания SeO_2 цвет шлама переходит из черного в светлосерый. SeO_2 оседает в отводной трубке в виде бесцветных игольчатых кристаллов, перекристаллизуемых из небольшого кол-ва воды. Выход составляет 90%, при содержании 50—60% Se в шламе. Для получения Na-селенита горячий р-р SeO_2 в воде (1 : 4) нейтрализуют Na_2CO_3 (взятой в эквимолярном кол-ве), продукт выпаривают и высушивают при 105°. Выход теоретич. Продукт не гигроскопичен, со щел. р-цией, d = 3,07, т. пл. равна 594°. Ba-селенит получают путем добавления $Ba(OH)_2$ (в порошке) к горячему (80—90°) р-ру SeO_2 в воде (1 : 10); выпавший осадок выпаривают на водяной бане и высушивают при 105°, продукт мало растворим в воде и хорошо растворим в HCl и HNO_3; р-ция нейтральная, d = 2,89. Из SeO_2 можно также получить металлич. Se, восстанавливая окись в водн. р-ре струей SO_2. З. Бобырь

1408. Молибден в цинковых обманках и при электролитическом получении цинка. Скаччати (Il molibdeno in alcune blende italiane e nel processo di estrazione elettrolitica dello zinco. Scacciati Giovanni), Chimica e industria, 1956, **38**, № 5, 393—397 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Количественно определено наличие Mo в двух сортах итальянской цинковой обманки. Исследовано также влияние различных кол-в Mo на разных стадиях процесса электролитич. получения Zn: при переработке кальцинированной руды, выделении Cd порошком Zn, при электролитич. осаждении Zn и при регенерации Cd. В. Левинсон

1409. О некоторых свойствах и способах получения двуокиси хлора и хлоритов в связи с их практическим применением. Флис И. Е., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 633—645

Обзор. Хим. р-ции ClO_2 и хлоритов; термодинамич. характеристики процессов, протекающих в р-рах ClO_2 и хлоритов, и их окислительные потенциалы; применение ClO_2 и хлоритов для беления растительных волокон; промышленные способы получения ClO_2 и хлоритов; материалы для аппаратуры. Библ. 123 назв. Г. Рабинович

1410 Д. Флотация силиката цинка посредством *н*-октильного производного метиленового синего. Обрект (Flotation of zinc silicate by N-octyl methylene blue. Obrecht Malvern Frank.— Doct. diss., Michigan State Univ., 1952) (англ.)

1411 П. Способ очистки цианата натрия. Абэ (ナトリウムサイアネートの精製法。阿部末吉), [旭硝子株式會社 Асахи гарасу кабусики кайся]. Япон. пат. 5077, 14.08.54 № 20, 14284 f (англ.)]

Смесь 395 *г* NaCNO и 605 *г* Na_2CO_3 смешивают с 1000 *г* NH_4Cl, Смесь обрабатывают 5300 *г* жидкого NH_3 при 0°. Нерастворимый Na_2CO_3 отфильтровывают и выпаривают 2100 *г* NH_3. Осадок отфильтровывают и промывают 500 *г* жидкого NH_3; получают 166 *г* 99%-ного NaCNO. Г. Рабинович

1412 П. Способ стабилизации гидратов метабората натрия (Method of stabilizing hydrates of sodium metaborate) [Kodak, Ltd] Англ. пат. 732945, 29.06.55

Гидраты $NaBO_2$ (I) стабилизируют нагреванием их в смеси с $C_6H_4(CO)_2O$, B_2O_3 или HBO_2. Так, напр., к $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ добавляют 10% B_2O_3, и смесь выдерживают в течение 4 час. при 70°; к I добавляют 2,5% $C_6H_4(CO)_2O$ или 10% HBO_2 и нагревают, как указано выше; смесь I с 10% $C_6H_4(CO)_2O$ нагревают в течение 30 дней при 40°; I в смеси с 1% B_2O_3 распыляют по

поверхности, нагретой до 400°. Влага выделяется мгновенно. Готовый продукт содержит 9,1% H_2O.
Л. Херсонская

1413 П. Способ производства нитрата аммония. Дорси (Process for production of ammonium nitrate. Dorsey John J.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2723183, 8.11.55

Для устранения неполадок, вызываемых при подогреве HNO_3 выше определенной т-ры, при одноступенчатом процессе получения NH_4NO_3 в реакторе с насадкой из него быстро отводят плав NH_4NO_3 и образующиеся водяные пары. К HNO_3 добавляют 5—30 (15—20) вес. ч. твердого NH_4NO_3 (мелочи — отхода после переработки плава в чешуйки, гранулы и т. п.). Это позволяет повысить т-ру подаваемой HNO_3 до 121—166° (в зависимости от добавленного кол-ва NH_4NO_3) и получать продукт с меньшей влажностью.
Г. Рабинович

1414 П. Очистка галоидных солей, получающихся в процессе восстановления галоидных соединений металлов (Purification of halide salts obtained from metal halide reduction processes) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 738721, 19.10.55

Галоидные соли металла-восстановителя (Na, K, Li, Ca, Zr, Ba, Mg), получающиеся в процессе восстановления галоидных соединений Ti, Zr, Nb, Mo, W, Ta, очищают в расплавленном состоянии обработкой газообразными Cl_2, Br_2 или J_2 соответственно. Процесс проводят при т-рах, обеспечивающих достаточно высокую упругость пара исходного соединения и незначительную — очищаемой соли (для хлоридов 750—1050°). Газ предварительно нагревают и затем подают в расплав соли или контактируют с потоком или брызгами расплавленной соли в колонке, заполненной насадкой. Очищ. соль может возвращаться на электролиз с целью получения металла-восстановителя и газа.
Л. Херсонская

1415 П. Непрерывный способ получения растворов сульфата гидроксиламина. Кар (Kontinuerligt förfarande för framställning av hydroxylaminsulfatlösningar. Kahr K.) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung]. Швед. пат. 151522, 20.09.55

При получении р-ров сульфата гидроксиламина воздействием SO_2 на р-р NH_4NO_2 на холоду с образованием дисульфоната гидроксиламина и гидролизом его при нагревании; процесс ведут непрерывно, пропуская одновременно SO_2, р-р $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$ и р-р NH_4NO_2 в р-р дисульфоната гидроксиламина при pH $\sim$2,0—2,5.
К. Герцфельд

1416 П. Способ приготовления карбида или цианамида кальция (Procédé de fabrication de carbure de calcium ou de cyanamide calcique) [Suddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1068773, 30.06.54 [Chimica, 1955, **31**, № 10, 392 (итал.)

CaC_2 приготавливают введением в реакционную массу 2,5% плавикового шпата в виде кусочков величиной 5—10 *мм*, но не в виде порошка (во избежание уноса с CO). Точка плавления полученного CaC_2 понижается на 200—300° и облегчается последующий перевод его в цианамид.
И. Залекер

1417 П. Приготовление селенида кадмия (Preparation of cadmium selenide) [General Electric Co.]. Англ. пат. 720842, 29.12.54

К Al_2Se_3, полученному путем спекания порошкообразных Al и Se, по каплям прибавляют воду. Выделяющийся H_2Se пропускают через р-р $Cd(NO_3)_2$, поддерживая pH в интервале 3—7 (оптимально 6) прибавлением р-ра щелочи. CdSe отделяют центрифугированием, промывают и сушат в вакууме. Вместо $Cd(NO_3)_2$ может применяться хлорид, сульфат, ацетат или хлорат Cd.
Л. Херсонская.

1418 П. Процесс получения порошкообразного сульфата бария. Франсе (Process for the preparation of pulverulent barium sulphate. Français Uclaf) [Usines Chimiques des Lab.]. Англ. пат. 724272, 16.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 197 (англ.)]

$BaSO_4$ в виде тонкого порошка, дающего устойчивые водн. суспензии при обычном смешении с водой, получают осаждением р-ра $BaCl_2$ р-ром Na_2SO_4 и промыванием осадка для получения пасты, содержащей 25—35 вес. % H_2O, которую смешивают с цитратом Na и высушивают при умеренной т-ре.
В. Борисова

1419 П. Способ осаждения гидрата окиси алюминия из раствора алюмината натрия. Накасима, Кобаяси (アルミン酸ナトリウム溶液よりアルミナ水和物を析出せしめる方法。中島信介，小林 晴 雄) [昭和電工株式會社，Сёва дэнко кабусики кайся]. Япон. пат. 5217, 21.08.54. [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14284 (англ.)]

Затравку $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (I), добавляемую для осаждения I из р-ра алюмината Na (II), содержащего (в *г/л*): NaOH 140, Na_2CO_3 30 и Al_2O_3 107,7, получают добавлением к II 1% AlF_3. Скорость осаждения I и II при добавлении 3% затравки I составляла 52% за 120 час., а при добавлении 15% затравки Байера — 45% за то же время. Затравку можно приготовлять добавлением $Al_2(SO_4)_3$ или $AlCl_3$ к II.
Г. Рабинович

1420 П. Приготовление высококачественной окиси алюминия (Preparation of improved alumina) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 737359, 21.09.55

Алкоголят Al контактируют с водяными парами или потоком влажного воздуха, продукт (боэмит) отфильтровывают, сушат при 110° и прокаливают при 315—870°. Фильтрат возвращают на стадию получения алкоголята. Применение водяных паров исключает образование байерита. Спиртовой радикал, входящий в состав алкоголята, содержит 1—10 (предпочтительно 5—8) атомов C. На любой стадии процесса или к готовому продукту могут добавляться катализаторы: SiO_2, Fe, Co, Ni, V, Cr и W. Наилучшими катализаторами являются Pt 4—5 вес. % (можно брать в кол-ве 0,2—20%) или MoO_3 5—10 вес. %.
Л. Херсонская

1421 П. Получение чистого карбоната свинца из содержащих свинец отходов. Бульман, Шнейдер (Verfahren zur Gewinnung von reinem Bleicarbonat aus bleihaltigen Abfallstoffen. Buhlmann Karl, Schneider Richard) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 936506, 15.12.55

Отходы, содержащие Pb, выщелачивают горячим (напр., нагретым до 100°) р-ром NH_4Cl, затем отделяют нерастворимые примеси и выкристаллизовывают из р-ра при охлаждении $PbCl_2$ (в качестве промежуточного продукта), который затем вновь растворяют в горячей воде и осаждают в виде $PbCO_3$ добавкой карбоната или бикарбоната щел. металла или $(NH_4)_2CO_3$. Р-р $PbCl_2$ можно вводить непрерывно в р-р карбоната или бикарбоната щел. металла.
Б. Застенкер

1422 П. Изделия из нитрида Si и способ их получения без связки. Суэнцел, Николсон (Formkropp av självbunden kiselnitrid, jämte sätt för dess framställning. Swentzel J. P., Nicholson K. C.) [The Carborundum Co.]. Швед. пат. 151923, 11.10.55

Изделие из нитрида Si, не содержащее связки, имеет ф-лу Si_3N_4 и электрич. сопротивление такое же, как и SiO_2.
К. Герцфельд

1423 П. Материал из твердого карбида металла (Hard metal carbide material) [Metro-Cutanit Ltd]. Австрал. пат. 162423, 28.04.55

Материал, состоящий в основном из (одного или более) твердых карбидов вместе с Co и Cr, получают

спеканием формованного тела, состоящего из порошкообразной смеси (одного или более) карбидов и порошка сплава, содержащего (в вес. %): Cr 52—60 и Co 40—48. В результате чего получается твердый металл (включающий частицы карбида, заплавленные в матрицу твердого р-ра Co-Cr), имеющий большую плотность и сопротивляемость коррозии. В. Борисова

1424 П. **Улучшение качества кремнезема и способ его получения** (Perfectionnements à une silice et à son procédé d'obtention) [Columbia — Southern Chemical, Corp.]. Франц. пат. 1095058, 26.05.55 [Rev. gen. caoutchouc, 1955, **32**, № 12, 1169 (франц.)]

Мелкоизмельченный гидратированный (1 моль H_2O на 3—9 молей SiO_2) аморфный осажденный SiO_2 с уд. поверхностью от 50—200 *м²/г*, содержащий связанную H_2O (неудаляемую при нагревании ниже 400°), нагревают до тех пор, пока соединение не будет соответствовать ф-ле $x\ SiO_2 \cdot H_2O$, где x 14 ÷ 85. Нагревание прекращают при образовании $>$5 вес.% кристаллич. кремнезема. Улучшенный кремнезем используют для произ-ва вулканизированных изделий, работающих на истирание. Его используют для смесей при изготовлении из натурального или синтетич. каучука. С. Глебов

1425 П. **Приготовление моноокиси титана** (Preparation of titanium monoxide) [Horizons Titanium Corp.]. Англ. пат. 727857, 6.04.55

TiO получают прокаливанием измельченных до —325 меш: а) смеси TiO_2 с углеродом; б) смеси TiO_2 с TiC; в) TiC при 1800—2100° (но $\geqslant$1000°) в атмосфере водяного пара, CO или смеси этих газов. Вместо TiO_2 может применяться материал типа ильменита. Прокаливание рекомендуется проводить в тигельной дуговой печи с водяной рубашкой и узким кольцевым отверстием в крышке, через которое поступает газ. Для подвода газа в реакционную смесь может служить центральное отверстие в электроде. Пары H_2O и CO, свободные от N_2 и O_2, вводят в небольшом избытке против стехиометрич. необходимого кол-ва. Кол-во H_2O может быть увеличено в соответствии с исходным кол-вом C, а также если отделение непрореагировавшего C затруднено. Образующиеся CO и H_2 предохраняют продукты р-ции от окисления; охлаждение также проводят в защитной атмосфере. Возможно использование индукционной печи. Л. Херсонская

1426 П. **Монокристаллический титанат стронция** (Monocrystalline strontium titanate) [Titan Co., Inc]. Англ. пат. 730665, 25.05.55

Монокристаллический $SrTiO_3$ готовят путем сплавления частиц $SrTiO_3$ в восстановительном кислородно-водородном пламени (2110—2130°). Если образуется черный продукт его осветляют 12—180-часовым обжигом на воздухе при 650—1700°. Исходный $SrTiO_3$ может быть получен при нагревании до 500° смешанного оксалата Sr и Ti, образующегося в результате взаимодействия $Ti(C_2O_4)_2$ со $SrCl_2$. Титанат (измельченный до 0,1—0,3 μ), O_2 и H_2 через концентрич. трубы подают в огнеупорную камеру. Монокристалл наплавляется на спец. подставке, куда направлена вершина пламени. Л. Херсонская

1427 П. **Получение двойных фторидов титана и щелочных металлов (включая аммоний)** (Production of alkali metal (including ammonium) titanium double fluorides) [Horizons Titanium Corp.]. Англ. пат. 720655, 22.12.55

Двойные фториды получают при взаимодействии нормального или основного сульфата Ti с солью щел.-зем. металла (сульфат, хлорид, карбонат, фторид) и небольшим избытком F-содержащей соли. Р-ция протекает в водн. среде при нагревании до ~100° или при спекании сухих или пастообразных реагентов при 500—600°. Сульфат щел.-зем. металла отделяют и после упаривания из фильтрата выкристаллизовывают двойной фторид. При изготовлении $(NH_4)_2TiF_6$ применяют реагенты, не требующие нагрева $>$100°. Источником F-ионов может служить эквимолярная смесь CaF_2 и H_2SO_4. Применимы фторосиликаты Na, K, NH_4 или их смеси с фторидами. Эти соединения вначале контактируют с сульфатом Ti, а затем добавляют соль Ca или Ba. Для получения $TiOSO_4$ рекомендуется разложение ильменита конц. H_2SO_4, восстановление присутствующего Fe металлич. Fe и осаждение $TiOSO_4$ при нагревании р-ра (почти до кипения). Л. Херсонская

1428 П. **Способ получения цианистоводородной кислоты из газообразных соединений азота и углеводородов. Уэндландт** (Method for the manufacture of hydrocyanic acid from volatile nitrogen compounds and hydrocarbons. Wendlant R.). Англ. пат. 737995, 5.10.55

Для получения HCN и H_2 смесь газообразного N-соединения и углеводородов при соотношении N : C $\geqslant$ $\geqslant$0,5 : 1 с таким содержанием O_2, чтобы р-ция была эндотермична, пропускают через или вокруг непрерывно нагреваемых металлич. трубок (Т) или удлиненных камер, сделанных из катализатора или покрытых им. Р-ция происходит на поверхности катализатора при т-ре $>$800°, предпочтительно при 900—1200°. Катализатором могут служить металлы или сплавы Pt, Ru, Os, Pd, Ir, Rh, Cu, Au, Re, Ta, Nb, V, Mo или W, а также окись или окиси металлов II или III групп периодич. системы, напр. Al, Sc, Y, La, Be, Mg. Они могут быть в виде фольги, сетки или покрытий Т, или нанесены на керамику и другие носители. Смесь газов может проходить Т со скоростью $>$5 *м/сек*. Аппарат (предпочтительно) состоит из пучка Т, расположенных в печи вертикально или горизонтально; Т имеют отдельные гибкие соединения и вставные Т меньшего диаметра для подвода газа и отвода его из наиболее горячей части Т. Устройства для охлаждения могут быть смонтированы снаружи камеры нагрева. Т можно нагревать электрич. током, лучеиспусканием или горячими газами. Пример: NH_3 и CH_4 в объемном соотношении 1 : 1 пропускали через обогреваемую снаружи жаростойкую стальную Т, выложенную фольгой из Pt, содержащей 10% Ru. При т-ре р-ции 950—1150° NH_3 подавали в кол-ве (в *кг/сутки*): в Т диам. 10 *мм* 6—60, а в Т. диам. 60 *мм* 30—240. Г. Рабинович

1429 П. **Способ получения цианистоводородной кислоты из цианамида кальция. Имаи** (石灰窒素より青酸製造法. 今井示), [揖斐川電氣工業 株式 會 社), Ибигава дэнки когё кабусики кайся]. Япон. пат. 1828, 7.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1290f (англ.)

Через $CaCN_2$, нагретый до 600°, пропускают смесь CO + H_2O (1 : 3 по объему). Выход HCN 2,5%-ный (в расчете на пропущенный газ). Г. Рабинович

1430 П. **Способ получения вольфрамовой кислоты из вольфрамита с большим содержанием примесей серы, мышьяка и фосфора. Накао** (硫黄, 砒素, 燐を多量に含有する狼重石からタングステン酸を製造する方法. 中尾智三郎), [住友電氣工業株式會社, Сумитомо дэнки когё кабусики кайся]. Япон. пат. 4757, 3.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17,11970 (англ.)]

Прокаленную руду, содержащую S, P и As, нагревают с HNO_3 (уд. в. 1,1) для превращения примесей в р-ры H_2SO_4, H_3PO_4 и H_3AsO_4, которые отделяют декантацией. Остаток промывают водой, обрабатывают NaOH для получения Na_2WO_4 и переосаждают, как обычно, к-той для получения H_2WO_4. Г. Рабинович

1431 П. **Способ получения газообразной ClO_2. Рапсон, Уэйман** (Förfarande för framställning av gasformig klordioxid. Rapson W. H., Way-

man M.) [Canadian International Paper Co.]. Швед. пат. 151521, 20.09.55

Способ получения газообразной ClO_2 действием SO_2 (разб. инертным газом) на водн. р-р хлората металла (напр., $NaClO_3$) отличается тем, что этот водн. р-р непрерывно подают с такой скоростью в реакционную колонну с насадкой, чтобы диспергированный на поверхности насадки р-р хлората тесно перемешивался с током SO_2 (поступающим в колонну в том же направлении, что и р-р); из колонны при этом непрерывно выделяется смесь ClO_2 и разбавляющего инертного газа. К. Герцфельд

См. также: Окислы 643

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1432 П. **Люминесцентный состав из фосфата бария, активированного оловом.** Мак-Киг (Tin activated barium phosphate phosphor. McKeag Alfred H.) [General Electric Co.]. Пат. США 2730504, 10.01.56

На основе фосфата Ba, активированного Sn, можно получить люминесцентные составы (ЛС), возбуждающиеся катодными и рентгеновскими лучами и УФ-светом (2537 A), с различным цветом излучения в зависимости от т-ры прокаливания и соотношения $BaO : P_2O_5$. ЛС можно получать при спекании $BaCO_3$ с $(NH_4)_2HPO_4$, но лучшие результаты получаются, если исходить из совместно осажденных фосфатов Ba и Sn (~2% Sn от веса продукта) с дальнейшей корректировкой отношения $BaO : P_2O_5$ добавкой $(NH_4)_2HPO_4$ или $BaCO_3$. Прокалку ведут в 3 стадии: сначала в воздухе (2 часа при 900°), затем в H_2 (1 час при 800°) и опять в воздухе (1 час при 900°). Для получения смешанных фосфатов Ba и Sn (I) растворяют 1222 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 3 *л* дистилл. воды, нагревают до 60°, добавляют 42,6 *г* $SnCl_2 \cdot 6H_2O$ и 5 *мл* конц. HCl. В этот р-р добавляют нагретый до 60° р-р 685 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 2 *л* воды. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 200°. Для получения ЛС с зеленым свечением 10,4 *г* I прокаливают в кварцевой пробирке в воздухе при 800° 30 мин., растирают, прокаливают в H_2 при 700° в течение 1 часа и еще раз прокаливают в воздухе при 700° 30 мин. ЛС с красным свечением получают при прокаливании 10,4 *г* I в воздухе при 900° 2 часа, в H_2 при 800° 1 час и в воздухе при 900° 1 час. Для получения ЛС с синим свечением 52 *г* I смешивают с 6 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и прокаливают в воздухе при 850° 1 час, в H_2 при 850° 30 мин. и в воздухе при 850° 30 мин. Для получения состава с требуемым оттенком синего цвета проводят прокалку нескольких порций I весом 52 *г* каждая, примешивая 5—7,5 *г* $(NH_4)_2HPO_4$. Для получения ЛС с белым свечением 52 *г* I смешивают с 11 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и прокаливают в воздухе при 800° 2 часа, в H_2 при 700° 0,5 часа и в воздухе при 900° 2 часа. Для получения состава с требуемым оттенком белого цвета проводят прокалку нескольких порций I по 52 *г*, примешивая 10÷12 *г* $(NH_4)_2HPO_4$. Б. Гугель

1433 П. **Производство люминесцентного состава.** Фортни, Моран (Phosphor manufacture. Fortney David F., Moran Gerald L.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Канад. пат. 513189, 24.05.55

Люминесцентный состав (галофосфат Ca) получают при прокаливании тщательно перемешанной порошковой смеси NH_4Cl, $CaHPO_4$, CaO (или соединения, распадающегося с образованием CaO), активированной соединениями Sb и Mn (окислы или соединения, распадающиеся на окислы, хлориды, или антимонат Ca и антимонат Mn). В смесь может быть введено фтористое соединение, напр., CaF_2, а в качестве активатора могут быть введены только соединения Sb. Б. Гугель

1434 П. **Люминесцентные составы, в особенности подходящие для электрических разрядных ламп и способ их получения.** Панке (Leuchtstoff, insbesondere für elektrische Entladungslampen, und Verfahren zu dessen Herstellung Panke Hans) [Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.]. Пат. ФРГ 933646, 29.09.55

Люминесцентные составы (ЛС), возбуждаемые ультрафиолетовым корпускулярным, рентгеновским и др. видами излучений, предназначенные для разрядных электрич. ламп, внутри сосуда которых они наносятся на стенки или ширмы, содержат галогены и силикаты или германаты щел.-зем. металлов. В ЛС необходимо также добавлять активаторы, которые определяют цвет и интенсивность свечения. В качестве активаторов предлагаются окислы тяжелых металлов: Ti, Pb, Mn. Ti или его соединения рекомендуется вводить 0,001—30 вес. %, а Mn или его соединения 0,001 — 5 вес. %. Патентом предлагается следующий ЛС: $MgF_2 : MgO : SiO_2 = 1 : 1 : 1$, к которому добавляется (вес. %) от 1 до 3 (предпочтительно 1,7) TiO_2. Смесь прокаливается при 1150° в течение 1—2 час. Ti должен быть в 4-х валентной форме. Вместо Ti можно ввести 0,2 вес. % Mn в виде $MnCO_3$. С. Тресвятский

1435 П. **Электролюминесцентное вещество и способ его приготовления** (Matière électroluminescente et son procédé de préparation.) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1092212, 19.04.55 [Rev. optique, 1956, **35**, № 3, 172 (франц.)]

Нагревают в атмосфере H_2S сульфиды и селениды Zn, Cd, Mn с несколькими активаторами. Ю. Михайленко

1436 П. **Электролюминесцентные порошки** (Poudre électroluminescente) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Франц. пат. 1092210, 19.04.55 [Rev. optique, 1956, **35**, № 3, 172 (франц.)]

Патентуются сульфиды и селениды Zn, Cd, Mn с различными активаторами, конц-ия которых на поверхности частиц больше, чем внутри порошка. Г. Рабинович

1437 П. **Производство люминесцентных экранов.** Дейвис, Даддинг, Вулман (Manufacture of luminescent screens. Davies B. L., Dudding R. W., Woolman M. K.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 735633, 24.08.55

Для нанесения экранов электроннолучевых трубок (ЭТ) методом осаждения из водн. суспензии силиката K (I) используется замкнутая система, состоящая из бачков с деминерализованной водой (II), р-ром I, р-ром электролита-коагулятора (III) и конц. суспензией люминесцентного состава (IV) в воде или водн. р-ре I, мерных цилиндров для р-ров I, II, III и суспензии IV, фильтровального устройства, смесителя и воронки-разбрызгивателя. Р-ры I, II и III отмеривают и передают после фильтрации в смеситель, откуда смешанный р-р поступает в воронку-разбрызгиватель одновременно с отмеренным кол-вом суспензии IV и далее в оболочку ЭТ, где происходит осаждение IV и формирование экрана. Б. Гугель

1438 П. **Люминесцентные материалы** (Luminescent materials) [Thorn Electrical Industries Ltd]. Австрал. пат. 200916, 15.03.56

Светящийся состав получают при прокаливании смеси соединений Mg, Si, O и F с активатором Ti. Полученный состав характеризуется определенной рентгеновской структурой. Б. Гугель

1439 П. Способ образования светящегося экрана (Process of forming fluorescent screen) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 709994, 2.06.54

При получении экрана методом осаждения на стеклянную поверхность люминофор осаждается через 2 водн. р-ра, разделенных слоем воды. Один из р-ров представляет собой 2,5—10%-ный р-р щел. силиката, а второй — р-р соли или гидроокиси щел.-зем. металла с конц-ией, эквивалентной 0,25÷1,0 *г* Ba на 1000 *мл*. Можно применять формиаты, ацетаты, бутираты, галогениды, нитраты и гидроокиси Ba, Sr и Ca. Способ применим для нанесения сульфидов Zn и ZnCd, силикатов Zn, Mg, ZnBe и ZnO. При нанесении экрана электроннолучевой трубки стенки последней можно нагревать. Б. Гугель

См. также: 226,2589

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

1440 П. Способ получения силикагеля. Икэно, Кадзи (珪酸ゲルの製造法・池野亮當，梶敬治) [株式會社多木製肥所，Кабусики Кайся Тамоку Сэйхисё]. Япон. пат. 3471, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6510 (англ.)]

Из 10 *кг* эмульсии (15° Bé), полученной при пропускании в воду газов суперфосфатного произ-ва, после фильтрования получают 6 *кг* фильтрата, содержащего H_2SiF_6 (14° Bé), и 4 *кг* гидратированного силикагеля (I) состава (в %): SiO_2 9,5, H_2SiF_6 9,2 и H_2O 81,3. I промывают водой для удаления H_2SiF_6, а затем добавляют 0,1 *кг* $Ca(OH)_2$. Продукт сушат 3 часа при 180° и получают 0,54 *кг* силикагеля состава (в %): SiO_2 89,2, $CaF_2 + CaSO_4$ 4,5, H_2O 6,3. Г. Рабинович

1441 П. Способ получения активированной глины. Кувада, Мацувара (活性白土の製造方法・桑田勉，松原文雄) [菅原勇次郎, Цуцухара Юдзиро] Япон. пат. 2169, 23.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1992 (анг.)]

540 *г* кислой глины помещают в 5820 *мл* 7,5%-ной H_2SO_4, добавляют 5500 *мл* силиката Na, содержащего 90 *г/л* SiO_2. Гель формуют в гранулы, которые сушат до содержания 40—50% H_2O, а затем активируют как обычно в кислом р-ре. Г. Рабинович

1442 П. Получение сульфида натрия и (или) активированного угля. Тадзаки (硫化ソーダ及（又は）活性炭の製造法・田崎正浩), Япон. пат. 7468, 15.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 5251a (англ.)]

Опилки погружают в водн. р-р Na_2SO_4, содержащий >10 вес. % $NaHSO_4$ (по отношению к Na_2SO_4), нагревают при 200—300° и пропускают через трубу из плавленого кварца, нагретую до 600—850°. Получают смесь активированного угля и Na_2S, содержащего (в %): Na_2S 83,5, $Na_2S_2O_3$ 4,82, Na_2SO_3 6,62, Na_2SO_4 3,76 и Na_2CO_3 1,29. Для получения только одного активированного угля смесь обрабатывают водой, полученный р-р превращают в Na_2SO_4, а затем действием H_2SO_4 получают $NaHSO_4$, который возвращают в цикл. Г. Рабинович

См. также: 584

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

1443. Международная конференция по удобрениям в Белграде. Бобровницкий (Międzynarodowa konferencja nawozowa w Belgradzie. Bodrownicki Włodzimierz), Chemik, 1956, 9, № 7-8, 202—203 (польск.)

1444. Термические фосфаты. Постников Н. Н., Ионасс А. А., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 150—154

Обзор. Произ-во и опытные работы по получению термофосфатов, плавленых магниевых фосфатов, обесфторенных фосфатов, метафосфатов, томасшлака и мартеновского шлака за рубежом и в СССР. Агрономич. эффективность указанных удобрений в сравнении с суперфосфатом и преципитатом. Библ. 23 назв. Е. Бруцкус

1445. Концентрированные фосфорные удобрения. Воскресенский С. К., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 129—138

Обзор. Достижения в произ-ве простого суперфосфата в СССР. Способы и задачи произ-ва экстракционной H_3PO_4 и ее упарки, произ-ва двойного суперфосфата, аммофоса и преципитата из апатитового концентрата, фосфорита Кара-Тау и др. Библ. 9 назв. Е. Бруцкус

1446. Производство фтористого натрия на Одесском суперфосфатном заводе. Елагин Г. Я., Кавнатская Б. С., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 166—167

Лабораторными и заводскими опытами определены оптимальные условия получения NaF при р-ции пульпы Na_2SiF_6 с р-ром Na_2CO_3. С окружной скоростью 2—3 *м/сек* производят перемешивание для предотвращения обволакивания кристаллов реагирующих в-в, выделяющимся при р-ции силикагелем; вводят всю пульпу Na_2SiF_6 в 1/3 р-ра Na_2CO_3 с последующим постепенным добавлением р-ра Na_2CO_3. Разработана схема произ-ва Na_2SiF_6 и NaF, позволяющая переключать без остановок произ-во с одного продукта на другой. H_2SiF_6 и насыщ. р-р NaCl подают в реактор с мешалкой, из которого пульпа Na_2SiF_6 поступает в центрифугу; сырой продукт подается вагонетками в шнековую сушилку, а затем пневматически на размол и тарирование. При произ-ве NaF пульпа Na_2SiF_6 подается во вторичный реактор, в который предварительно залит насыщ. р-р Na_2CO_3. После слива всей пульпы добавляется р-р Na_2CO_3. Обогрев производится острым или глухим паром. При 60—80° процесс длится 40—45 мин. Пульпа NaF подается в центрифугу; сухой NaF из сушилки затаривают в бочки. Е. Бруцкус

1447. Пути технического прогресса производства азотных удобрений. Дубовицкий А. М., Кильман Я. И., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 139—146

Рассматриваются способы, применяемые и предложенные в СССР и за рубежом, для произ-ва аммиачной, известково-аммиачной, кальциевой и натриевой селитры, сульфата аммония, мочевины и жидких N-удобрений. Обсуждаются мероприятия, н.-и. и опытные работы, необходимые для увеличения произ-ва и расширения ассортимента N-удобрений в СССР. Г. Рабинович

1448. Азотные удобрения в капиталистических странах. Иванов А. Ф., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 213—221

Обзор. Развитие пром-сти связанного азота. Состояние и объем произ-ва N-удобрений: $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, Ca- и Na-селитры, $CaCN_2$, мочевины, жидких и сложных удобрений (нитрофосфатов, аммофоса, KNO_3 и др.). Потребление N-удобрений. Библ. 60 назв. Г. Рабинович

1449. Применение алунита для получения сульфата калия гидротермическим методом. Шаргородский С. Д., Шор О. И., Барабанова А. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 492—498

Термографические исследования нагревания смеси алунита, содержащего (в %): K_2O 7,5, Al_2O_3 27,8, SO_3 26,6, SiO_2 30,9 и др., с KCl (х. ч.) в молярном соотношении $Al_2(SO_4)_3$: KCl = 1 : 6 показали, что $Al_2(SO_4)_3$ и KCl начинают взаимодействовать между собой и водой при 480°, т. е. при т-ре начала дегидратации алунита. Продукты р-ции: Al_2O_3, K_2SO_4 и SiO_2; KCl реагировал на 65,2%. Проведены опыты по конверсии смеси KCl с алунитом в весовом соотношении 3,7 : 10 при нагревании в электрич. печи и пропускании перегретого водяного пара и без него. Оптимальными условиями конверсии, при которых не происходит улетучивания KCl и $Al_2(SO_4)_3$, являются т-ра 700°, время 45—60 мин. при обязательном пропускании водяного пара; степень конверсии достигала 94 и 95,4%. Г. Рабинович

1450. Улучшить хранение минеральных удобрений. Поволоцкий Л. И., Власова А. А., Стандартизация, 1956, № 3, 72—74

Приведены анализы минер. удобрений, показывающие, что качество удобрений резко снижается при хранении их потребителями в неудовлетворительных условиях. Е. Бруцкус

1451 П. Получение триполифосфатов натрия (Manufacture of sodium tripolyphosphates) [Fisons, Ltd]. Англ. пат. 723245, 2.02.55

H_3PO_4, напр. содержащую ~30% P_2O_5, обрабатывают непрерывно небольшим избытком соды при подогреве так, чтобы конечная т-ра была ~85° и pH 4,3—4,5; CO_2 отводится вентилятором. Полученный р-р NaH_2PO_4 фильтруют, осадок удаляют, а фильтрат делят на 2 части в соотношении 2 : 1, большую часть нейтрализуют содой или (для получения чистого продукта) NaOH до образования Na_2HPO_4, а затем смешивают с меньшей частью и подают смесь насосом в распылительную сушилку, обогреваемую горячими (~450°) газами, поступающими из печи для прокаливания. Выбросные газы из сушилки проходят циклон и мешочный фильтр, из которых уловленная пыль присоединяется к основной массе, выходящей из сушилки и поступающей в печь для нагревания до 350—450° в течение ≥15 мин. Полученный в печи триполифосфат Na охлаждается во вращающемся холодильнике, снабженном водяной рубашкой и при необходимости измельчается. Патентуется конструкция печи, обогреваемой горячими (800—850°) газами, в которой материал проходит последовательно серию закрытых желобов с помощью насаженных на валы наклонных лопастей. Удаляемая из материала вода поступает вместе с горячими газами в распылительную сушилку. Е. Бруцкус

ПЕСТИЦИДЫ

Редактор *Ю. А. Баскаков*

1452. Основные направления в промышленности пестицидов, ее нужды, проблемы и развитие. Мойер (Major trends in the pesticide industry (its needs, its problems, its future growth and development. Moyer Warren), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 10, 45, 46, 98, 99 (англ.)

1453. Общеупотребительные названия для пестицидов. Касторф (Allgemein gebräuchliche Namen für Schädlingsbekämpfungsmittel. Kastorff O.), DIN-Mitt., 1956, **35**, № 4, 183 (нем.)

Заметка о совещании в Германии. И. Мильштейн

1454. О правильном использовании инсектицидов. Меррилл (Give the insecticide a fighting chance. Merrill Gene), Southern Seedsman, 1956, **19**, № 6, 47, 63 (англ.

Указано на необходимость ознакомления со свойствами и способами применения инсектицидов для их правильного использования. С. Иванова

1455. Испытание инсектицидов и фунгицидов. Хаммарлунн (Afprøvning af plantebeskyttelsesmidler 1955. Hammarlund Lars), Tidsskr. planteavl., 1956, **59**, № 5, 852—866 (дат.; рез. англ.)

Отчет Датской государственной фитопатологич. станции по испытанию препаратов для протравливания семян и инсектицидов против тлей и красных клещиков на фруктовых деревьях. К. Герцфельд

1456. Исследование по борьбе с лесными насекомыми с помощью авиации. Айлер, Юилл (Research on the control of forest insects by aircraft. Isler D. A., Yuill J. S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 92—94 (англ.)

1457. Применение радиоактивных изотопов в изучении действия инсектицидов (放射性同位元素と殺虫剤の研究.其の 1 ·小池久義), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, Plant protection, 1954, **8**, № 12,31—35 (япон.)

Обзор работ по применению радиоактивных изотопов для изучения некоторых инсектицидов. Кроме описания общих направлений применения изотопов (передвижение по растению и в почве, поглощение насекомыми, остатки на растениях и возможные превращения в растениях и насекомых, анализ, хроматография и т.д.), дано описание получения меченных радиоактивными изотопами ДДТ, бром-ДДТ, йод-ДДТ, ГХЦГ, фторацетата, $C^{14}H_3Br$ и некоторых других, а также препаратов, получаемых из CS_2. Н. Мельников

1458. Аэрозоли в борьбе с бабочками. Тагирова Э., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 47—49

Термомеханические аэрозоли из 8%-ного р-ра ДДТ или из р-ра 8% ДДТ + 4% ГХЦГ в минер. маслах были эффективны против бабочек стеблевого мотылька, мальвовой, капустной и яблонной моли. При расходе р-ра 8—10 *л/га* гибель бабочек дубовой листовертки составляла 85—99%. Гибель тополевой моли достигала 100%. При использовании аэрозолей против яблонной плодожорки повреждения плодов снизились более чем в 3 раза. Е. Гранин

1459. Новый инсектицид — гептахлор. Лост (L'héptachlore. Ce qu'est ce nouvel insecticide. Ses possibilités. Lhoste Jean), Engrais, 1956, **70**, № 92, 17—18 (франц.)

Гептахлор — торговое название 1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-эндометилениндена (**I**). **I** — белое кристаллич. соединение с т. пл. 95—96°, малолетучее, стойкое в кислой и щел. среде, хорошо растворим в органич. р-рителях (в керосине 150—160 *г/л*). Технич. продукт содержит 72% **I** и 28% соединения близкого строения с инсектицидными свойствами. Применяется в виде 3%-ных дустов для обработки растений в кол-ве 25 *кг* дуста на 1 *га*, 5—10%-ных дустов для обработки почвы, 25%-ных смачивающихся порошков (суспензия из 200—300 *г* порошка на 100 *л* воды), эмульсий и в виде р-ров в керосине. **I** контактный и кишечный яд, по силе действия близкий к линдану, альдрину и дильдрину, в 4 раза сильней хлордана. Применяется против долгоносика, трипсов, цикад, муравьев, медведки, саранчи и пр. Практически не фитотоксичен, LD_{50} для крыс от 100—180 *мг/кг*.
С. Иванова

1460. Инсектицидные свойства некоторых аналогов 1,1-*бис*-(*п*-хлорфенил)-этанола. (ДМК). Гантер, Блинн, Меткаф (Insecticidal properties of some topographical analogs of 1,1-bis (*p*-chlorophenyl)-ethanol (DMC). Gunther F. A., Blinn R. C., Metcalf R. L.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 4, 338—340 (англ.)

Для испытаний на акарицидную активность были получены следующие соединения (приведены R', R^2, R^3, R^4 и R^5 в ф-ле n-$R'C_6H_4$ — C (OH) (n-$R^2C_6H_4$) $CR^3R^4R^5$ и т-ра плавления): H, H, H, H, H 80,3—81,3°; Cl, Cl, H, H, H, (I) 68,9—70,1°; H, H, H, H, Cl 64,4—65°; H, H, H, Cl, Cl 96,1—96,8°; H, Cl, H, Cl, Cl (II) 80,1—80,5°; Cl, Cl, H, Cl, Cl (III) 108,1—108,8°; H, CH_3, H, Cl, Cl 61,8—62,8°; H, H, H, H, CH_3 93,4—94,4°; H, H, H, CH_3, CH_3 53,9—54,9°; H, H, CH_3, CH_3, CH_3 жидкость $n^{20}D$ 1,5746; CH_3, CH_3, H, H, CH_3 41,8—42,8°; CH_3, CH_3, H, CH_3, CH_3 96,3—97,3°; Cl, Cl, H, H, CH_3 (IV) жидкость $n^{20}D$ 1,5920; Cl, CH_3, H, H, CH_3 (V) жидкость $n^{20}D$ 1,5802; Cl, Cl, H, CH_3, CH_3 (VI) 113,8—114,8°; Cl, Cl, Cl, Cl, Cl 78,5—79,5°. Приведены также УФ-спектры поглощения этих в-в. Тщательно очищ. соединения испытывались против клещей *Metatetranychus citri* (Mc G.), *Tetranychus bimaculatus* Harvey и *Heliothrips haemorrhoidalis* (Bouché) в виде остатков на зрелых апельсинах после погружения последних в ацетоновый р-р в-ва. Наиболее активными акарицидами были I, III и IV, несколько менее активны II, V и VI. Остальные в-ва для клещей значительно менее токсичны. Против мух *Musca domestica* L. и комаров *Culex quinquefasciatus* Say все соединения очень мало активны.
З. Нудельман

1461. **Токсичность ДДТ для черного таракана при различном содержании жировых веществ и различных температурах.** **Лофгрен, Каткомп** (Toxicity of DDT to the American cockroach when lipid content and temperature are varied. Lofgren Clifford S., Cutkomp L. K.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 2, 167—171 (англ.)

Исследовано действие ДДТ на черных тараканах (ЧТ). Во всех случаях самцы более чувствительны к ДДТ, чем самки. ЧТ, содержавшиеся после обработки ДДТ при 15°, показали более высокую смертность, чем при 30°. ЧТ, питающиеся пищей с высоким содержанием белка, менее устойчивы к ДДТ по сравнению с ЧТ, пища которых богата жирами. К. Бокарев

1462. **Устойчивость растениеядных клопов к ДДТ на семенниках сахарной свеклы.** **Хилс, Тейлор, Валкарс** (Resistance of lygus bugs to DDT on sugar beets grown for seed. Hills Orin A., Taylor Edgar A., Valcarce A. C.), J., Econ. Entomol., 1956, 49, № 1, 94—95 (англ.)

Эффективность 5%-ного дуста ДДТ в 1945 г. против *Lygus hesperus* (Knight) и *L. lineolaris* (P. de Be.) была выше, чем в 1954 г. Авторы полагают, что этот факт является доказательством появления у клопов устойчивости к ДДТ. Е. Гранин

1463. **Передача устойчивости к хлордану у рыжего таракана.** **Грейсон, Джарвис, Левитан** (Transmission of resistance to chlordane in the German cockroach. Grayson J. M., Jarvis F. E., Jr, Levitan M.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 1, 130—131 (англ.)

Для изучения механизма передачи устойчивости к хлордану у тараканов *Blattella germanica* (L.) использована методика определения относительной токсичности этого инсектицида для а) хлордан-устойчивых и неустойчивых групп тараканов, б) потомков от взаимного скрещивания этих двух групп и в) потомков удаленного скрещивания. Определено, что факторы устойчивости присущи самому организму таракана. Доказательства влияния цитоплазматич. и связанных с полом факторов на передачу устойчивости не найдены.
Е. Гранин

1464. **Обзор фосфорорганических инсектицидов. Часть I. Введение и общий обзор.** **Баррадас** (Organic phosphorus insecticides — a review. Part I. Introduction and general. Barradas R. G.), Chem. Age, 1956, 74, № 1919, 899—901 (англ.)

Рассмотрены инсектициды: ТЭПФ, паратион, параоксон, систокс, изосистокс, ЭПН, шрадан, хлортион, потазан, диптерекс и диазинон. К. Бокарев

1465. **Опыты по применению новых эфиров фосфорной кислоты с малой токсичностью для борьбы с мухами.** **Юнг** (Erfahrungen mit neuen mindertoxischen Phosphorsäureestern in der Fliegenbekämpfung. Jung H. F.), Z. angew. Zool., 1955, 42, № 4, 423—431 (нем.)

Подчеркнуты преимущества инсектицидов (И) на основе эфиров фосфорной к-ты по сравнению с хлорированными углеводородами. LD_{50} ДДТ, альдрина, дильдрина, эндрина, тиофоса, хлортиона (I), диптерекса (II), резитокса (О,О-диэтил-О-(3-хлор-4-метилкумаринил-7)-тиофосфат) равны соответственно для крыс (в *мг/кг*): 150—200, 40, 50, 10—12, 6,5, 1500, 625, 125. Описаны методы борьбы с помощью I и II с комнатными мухами (КМ) *Musca domestica* L., *Fannia canicularis* L., *Stomoxys calcitrans* L., *Calliphora* и *Lucilia*. Для борьбы с личинками оводов, блохами, вшами и комарами II вспрыскивают под кожу домашнему скоту или вводят орально. LD II как кишечного яда для одной КМ равна 0,03γ. При обработке помещений расход II равен 10 *мг/м*^{3}. В течение 60 генераций при сублетальных дозах фосфорорганич. И не наблюдалось явление привыкания у мух. И. Мильштейн

1466. **Результаты полевого испытания меркаптофоса и октаметила в борьбе против хлопкового паутинного клещика.** **Малинин В. М.**, Соц. с. х. Узбекистана, 1956, № 6, 76—77

Испытания в полевых условиях 0,1 и 0,2%-ных водн. р-ров меркаптофоса (I) и 0,3%-ного водн. р-ра октаметила (II) при норме расхода 600 *л/га* против хлопкового паутинного клещика показали значительно большую эффективность I и II в сравнении с известково-серным отваром. М. Галашина

1467. **Полевые испытания малатиона для борьбы со свиным чесоточным клещом.** **Раун, Аренс** (A field test of malathion to control sarcoptic mange of hogs. Raun Earle S., Ahrens R. H.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 1, 140 (англ.)

0,5 и 1,0%-ные эмульсии малатиона (из 57%-ного концентрата) были эффективны для уничтожения свиного чесоточного клеща *Sarcoptes scabiei suis* (Gerl.). Препараты практически не токсичны и не раздражают кожу свиней. Е. Гранин

1468. **Аллетрин.** **Карьер** (Allethrine. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1956, 11, № 17, 259—262 (голл.)

Обзор. Библ. 8 назв. К. Герцфельд

1469. **Смеси пиретринов с пиперонилбутоксидом как препараты для остаточной обработки элеваторов против насекомых.** **Уоттерс** (Pyrethrins-piperonyl butoxide as a residual treatment against insects in elevator boots. Watters F. L.), Cereal Chem., 1956, 33, № 2, 145—150 (англ.)

Для борьбы с мучным хрущаком *Tribolium confusum* Duval и жуком *Laemophloeus pusillus* (Schönh.) на мукомольных мельницах вместо быстро улетучивающихся фумигантов испытаны препараты, содержащие пиретрины (I) и пиперонилбутоксид (II). Конц. препарат I+II разбавляли дезодорированным керосином до необходимой конц-ии и опрыскивали помещение из расчета 1 *мл* на 50 *г* муки. Получены следующие результаты (приведены конц-ия I и II и среднее кол-во насекомых, найденных до и через 5 недель после обработки): контроль 128,8 и 96,2; 2,5 I+25 II, 166,3 и 20,2; 1,5 I+15 II, 36,2 и 15,7; 0,5 I+5 II, 76,7 и 39,1. Все насекомые, найденные в обработанных ящиках для муки, были парализованы. Легкий запах препарата, остававшийся в муке, исчезал после брожения последней или выпечки изделий из нее. З. Нудельман

1470. Белокрылка *Aleurolobus barodensis* Mask. на сахарном тростнике и борьба с ней. Сингх, Калра, Сандху (Sugarcane white fly (*Aleurolobus barodensis* Mask.) and its control. Singh Harbans, Kalra A. N., Sandhu J. S.), Indian Sugar, 1956, **5**, № 12, 689, 691, 693, 695—696 (англ.)

Установлено, что действие ГХЦГ против нимф белокрылки сильнее, чем ДДТ. Эндрин (1,68 *кг/га*) и дильдрин (1,68 *кг/га*) дали результаты, сравнимые с ГХЦГ (4,2 *кг/га*). Наилучшие результаты показал малатион (1,68 *кг/га*), который в отличие от других инсектицидов был эффективен также против куколок белокрылки. Е. Гранин

1471. Борьба с мухами. Хеминг (Control of flies. Heming W. E.), Holstein-Friesian J., 1956, **19**, № 3, 16, 47—49 (англ.)

Для борьбы с мухами на молочных фермах и в стойлах предложены опрыскивания внутри помещений инсектицидами контактного действия: ДДТ (I), метоксихлор (II), γ-ГХЦГ (III), малатион (IV) и диазинон (V). 0,5%-ные р-ры IV или V обеспечивают защиту от мух на 20—30 и 30—60 дней. IV, V можно применять в виде приманок. Не рекомендуется опрыскивание молочного скота I и другими хлорорганич. инсектицидами, так как они накопляются в молоке, жире и мясе. II, пиперонилбутоксид с пиретрумом и тиоцианаты не опасны и могут применяться для опрыскивания молочного скота. Для борьбы с личинками нужно обрабатывать навоз и другие отбросы эмульсиями гептахлора, I, III, хлордана или IV. Норма расхода 1%-ного р-ра 2—3 *л/м²*. М. Галашина

1472. Влияние азотного удобрения, расстояния между растениями и полива на борьбу с кукурузным червем на сладкой кукурузе. Иден (Influence of nitrogen fertilizer, spacing, and irrigation on control of the corn earworm in sweet corn. Eden W. G.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 278—279 (англ.)

Число свободных от червей *Heliothis zea* Boddie початков сладкой кукурузы не зависит от полива, расстояния между растениями и от кол-ва внесенного азотного удобрения. К. Бокарев

1473. Борьба с клопами на газонах во Флориде. Керр (Chinch bug control on lawns in Florida. Kerr S. H.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 83—85 (англ.)

Опрыскивание газонов эмульсиями паратиона (1,6) и ДДТ (11,2) (в скобках доза в *кг/га*) дало удовлетворительный эффект против клопов *Blissus insularis* (Barber). Хлордан (11,2), дильдрин (5,6), деметон (1,12) и стробан (4,48) были малоэффективны. Е. Гранин

1474. Борьба с мучнистым червецом и сведения по его биологии. Уэйдхас, Шоу (Control of the taxus mealybug with notes on its biology. Weidhaas John A., Jr, Shaw Frank R.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 273—274 (англ.)

Для борьбы с мучнистым червецом (*Pseudococcus cuspidatae* Rau) на *Taxus cuspidatae* с успехом применено опрыскивание эмульсией малатиона или суспензией смеси малатиона с ДДТ. ГХЦГ не эффективен. К. Бокарев

1475. Паратион, ЭПН, дильдрин и метоксихлор для борьбы со сливовым долгоносиком на черносливах. Смит, Грейнджер, Эйвенс (Parathion, EPN, dieldrin and methoxychlor for control of the plum curculio on Prunes. Smith E. H., Grainger Mary M., Avens A. W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 14—18 (англ.)

В полевых условиях определено, что наиболее эффективным инсектицидом против сливового долгоносика является дильдрин (I), затем следуют ЭПН (II), метоксихлор (III) и паратион (IV). Порядок устойчивости к действию внешних факторов следующий: III > I = = II > IV. Наибольшую контактную токсичность показал III, наименьшую IV. Е. Гранин

1476. Гранулированные инсектициды для борьбы с кукурузным мотыльком. Кокс, Бриндли, Лавли, Фейи (Granulated insecticides for European corn borer control. Cox H. C., Brindley T. A., Lovely W. G., Fahey J. E.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 113—119 (англ.)

Против кукурузного мотылька *Pyrausta nubilalis* (Hbn.) испытаны в гранулированной форме ДДТ, гептахлор (I), ЭПН и малатион (II). ДДТ испытан также в виде эмульсии. I и ДДТ в дозах 1,68 *кг/га* и ЭПН в дозе 0,56 *кг/га* были практически равноэффективны; II (2,22 *кг/га*) менее эффективен. I в гранулированной форме был равно или более эффективен, чем в эмульсии. Гранулированные инсектициды оставляют на растениях осадок в 100—200 раз меньший, чем эмульсии и, таким образом, менее опасны для скота при пастьбе его на поле после сбора урожая. Кроме того, попавшие в пазуху листьев гранулы обеспечивают наилучший контакт с вредителем. Е. Гранин

1477. Влияние системных инсектицидов на популяции оранжерейной персиковой тли на картофеле. Клостермейер, Ландис, Шуп, Батлер (Effect of systemic insecticides on green peach aphid populations on potatoes. Klostermeyer E. C., Landis B. J., Schoop Ralph, Butler Lillian I.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 164—166 (англ.)

В условиях повторного заражения картофеля окрыленной формой оранжерейной персиковой тли обработка паратионом (I), шраданом (II) или деметоном (III) дает хороший эффект. I и изолан имеют малую остаточную эффективность. II в дозе 0,42 *кг/га* и III (1 *кг/га*) сохраняют активность в течение 2 недель после обработки. В клубнях картофеля в период уборки найдено 0,000038% III и 0,000059% II — конц-ии, не опасные для животных. К. Бокарев

1478. Проблема остатков пестицидов в пищевых продуктах. Фармакологическая и токсикологическая точки зрения. Тома, Лафонтен (Le problème des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires. Aspects pharmacodynamique et toxicologique. Thomas G., Lafontaine A.), Parasitica, 1955, **11**, № 4, 126—131 (франц.)

Обзор литературных данных по фармакологии и токсикологии инсектицидов. К. Бокарев

1479. Остатки на сене, в почве и в молоке после обработки пастбища гранулированным дильдрином. Апп, Картер, Или (Residues on forage, in the soil, and in milk following pasture treatment with granulated dieldrin. App B. A., Carter R. H., Ely R. E.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 136—137 (англ.)

Пастбища обрабатывали гранулированным дильдрином (I) в дозе 0,54 и 4,68 *кг/га*. Через день после обработки в почве обнаружено 60% I от внесенного кол-ва. В продолжение 28 дней заметные кол-ва I обнаруживали в образцах сена. I присутствовал в молоке коров при пастьбе их на пастбище через 15—22 дня после обработки. Е. Гранин

1480. Оценка остатков хлорированных инсектицидов в обработанных пищевых продуктах. Пингале, Маджумдер (Residues of chlorinated insecticides on treated foods — an appraisal. Pingale S. V., Majumder S. K.), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **5**, № 3, 53—56 (англ.)

На основе литературных данных рассмотрена проблема ядовитых остатков инсектицидов группы хлорированных углеводородов в обработанных ими пищевых продуктах. Ю. Баскаков

1481. Упрощенный панельный метод переменных для определения изменений вкуса овощей, обработанных пестицидами. Креймер, Дитман (A simplified variables taste panel method for detecting flavor changes in vegetables treated with pesticides. Kramer Amihud, Ditman L. P.), Food Technol., 1956, **10**, № 3, 155—159 (англ.)

Описан новый метод обработки опытных данных при определении вкуса у овощей, опыленных различными инсектицидами. Е. Гранин

1482. Быстрый способ количественного определения ДДТ в водных эмульсиях. Вашеллари (Metodo rapido di determinazione del D. D. T. in emulsioni acquose. Vascellari Francesco), Boll. chim. farmac., 1955, **94**, № 12, 493—494 (итал.; рез. франц., англ.)

Описан способ колич. определения ДДТ в водн. эмульсиях, основанный на коагуляции эмульсии и экстракции коагулята эфиром: 100 *мл* водн. эмульсии ДДТ кипятят 3—4 мин. и после охлаждения вносят 5 *г* талька. Коагулят сушат в вакууме при т-ре $\leqslant 45°$, затем смешивают с 5 *г* безводн. Na_2SO_4 и экстрагируют 24 часа в аппарате Сокслета; вес сухого остатка равен весу ДДТ и хлорорганич. соединений, если таковые были в эмульсии. К. Герцфельд

1483. Определение действующего начала в инсектициде. Крейг (Measuring the active ingredient in an insecticide. Craig John T.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 60—61 (англ.)

Описан способ определения γ-ГХЦГ в смеси методом изотопного разбавления. Расчет ведут по ф-ле $X = A[(B:C) - 1]$, где X — вес компонента в неизвестной смеси, A — вес добавленного меченого компонента, B — уд. активность, C — уд. автивность выделенной части компонента. М. Галашина

1484. Новый специфический метод определения инсектицида «Байер 17147» (гузатион). Волленберг, Шрадер (Neuer spezifischer Nachweis des Insektizides «Bayer 17147» (Gusathion). Wollenberg O., Schrader G.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 1, 41 (нем.)

Разработан специфич. метод колориметрич. определения бензазимид-N-метилового эфира диметилдитиофосфорной к-ты (I) (гузатион) — нового инсектицида длительного действия, предназначенного для борьбы с вредителями хлопчатника. Метод основан на р-ции сочетания I с фенил-α-нафтиламином (II) с образованием окрашенного в красновато-голубой цвет красителя, имеющего макс. поглощения при 570 *мμ*·5 *мл* р-ра I в лед. CH_3COOH, содержащего ~0,25 *мг* I, смешивают с 1 *мл* 2%-ного р-ра II в лед. CH_3COOH и 2 *мл* воды. Полученную смесь нагревают 15 мин. на водяной бане при 50—60°, добавляют 2 *мл* 2 н. р-ра HCl, вновь нагревают при той же т-ре 15 мин. и получают интенсивно окрашенный р-р, который затем колориметрируют. Метод позволяет определять малые кол-ва I в растениях. Ю. Баскаков

1485. Количественное определение и полная экстракция паратиона из оливкового масла. Лассандро-Пепе, Стораче (La estrazione totale del parathion dall'olio d'oliva e sua determinazione. Lassandro Pepe Togo, Storace Giacomo), Olearia, 1956, **10**, № 1-2, 9—11 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Нерастворимость паратиона в петр. эф. (I) позволяет выделить его из оливкового масла экстракцией этим р-рителем. Достаточна 2-кратная экстракция оливкового масла I с т. кип. 40—70°. Остаток от экстракции растворяют в 10 *мл* 95%-ного этанола, добавляют 15 *мл* 2 н. HCl и 0,5 *г* Zn-пыли, после кипячения в течение 10 мин. к фильтрату прибавляют 1 *мл* 0,3%-ного $NaNO_2$, через 10 мин. вносят 1 *мл* 3%-ного сульфамината NH_4, 2 *мл* 1%-ного гидрохлорида N-1-нафтилендиамина и колориметрируют. К. Герцфельд

1486. Фунгициды. Эмери (Developments in fungicides. Emery G. A.), Chemist and Druggist, 1956, **165**, № 3972, 235—238 (англ.)

Обзор применения Cu, S, Hg-содержащих органич (каптан, глиодин, каратан и др.) фунгицидов и антибиотиков. К. Бокарев

1487. Изучение фунгистатических, бактериостатических и амебоцидных свойств изомеров нормальной нониновой кислоты. Худак, Мерсер, Уотиз (Fungistatic, bacteriostatic, and amebicidal studies on the isomeric normal nonynoic acids. Hudak Edward S., Mercer Bessie D., Wotiz J. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 5, 327—330 (англ.)

Биологическая активность изомеров *н*-нониновой к-ты (I) зависит от положения тройной связи. По сравнению с ундециленовой к-той (II) определена фунгистатич. активность (ФА) различных изомеров I на 14 видах грибков. Наиболее активен 4-изомер. Проведено сравнение ФА I и октиновой к-ты (III): ФА II > ФА I > ФА III. Бактериостатич. активность I, определенная на 9 микроорганизмах, незначительна, кроме 4-изомера, миним. конц-ия которого полностью тормозящая рост *Mycobacterium tuberculosis* 1,25 *мг/л* I, обладает небольшой амебоцидной активностью. С. Иванова

1488. Опыты по применению хлорпикрина для обеззараживания почвы. Хене (Erfahrungen mit Chlorpikrin als Bodenentseuchungsmittel. Hähne H.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtsch., 1955, № 83, 53—55, Diskuss. 55 (нем.)

В почву для обеззараживания вводят хлорпикрин (I). При борьбе с нематодами и фузариозом гвоздики покрытие почвы газонепроницаемой бумагой усиливает действие I. Из-за фитотоксичности I почву обрабатывают за 8—28 дней перед посевом в зависимости от т-ры и рода почвы. После обработки I во многих случаях наблюдается ускорение цветения и созревания плодов. I может применяться как в теплицах, так и в открытом грунте против нематоды земляники, *Thielavia basicola* на табаке; в лесных питомниках против *Picea sitkaensis*, *P. omorika*. При помощи I можно бороться против различных видов грибов: *Phoma*, *Pythium*, *Thielavia*, *Rhizoctonia*; против *Plasmodiophora brassicae* на капусте, против *Didymella lycopersici* и *Aplanobacter michiganense* на томатах, фузариоза огурцов, гвоздики, цикламен; действие против склеротинина недостаточно. Как нематоцид I применяется против *Heterodera marioni*, *Ditylenchus dipsaci*, *Pratylenchus pratensis*, *H. rostochiensis*, *H. schachtii*. I может применяться как гербицид; травы более устойчивы по отношению к I, чем двудольные сорняки. И. Мильштейн

1489. О применении дифенила для предохранения апельсинов и других цитрусовых от плесеней. Рейт (Over het gebruik van difenyl als schimmelwerend middel bij sinaasappelen en andere citrusvruchten. Reith J. F.), Voeding, 1956, **17**, № 5, 169—174 (голл.)

Обзор. Библ. 14 назв. К. Герцфельд

1490. Трихлорфенолят меди — новый препарат для централизованного протравливания семян хлопчатника. Швер Е. В., Соц. с. х. Узбекистана, 1956, № 3, 29—31

Описано применение трихлорфенолята Cu (I) для борьбы с гоммозом хлопчатника (ГХ). Состав препарата (в %): I 20, талька 65, каолина 15. Расход препарата 7 *кг* на 1 *т* семян. При обработке семян в день высева эффективность против ГХ достигает 86%, всхожесть

увеличивается на 6—23%. При обработке семян за 5, 3, 1 месяц и за 5 дней до посева достигается полное обеззараживание от ГХ, всхожесть повышается на 14%, урожай хлопка-сырца — на 11%. Препарат защищает всходы хлопчатника от корневой гнили.
И. Мильштейн

1491. **Применение ртутьорганических фунгицидов для обработки сахарного тростника. Субба-Рао, Неги, Кханна** (Use of organo-mercurial fungicide as sett treatment for sugarcane. Subba Rao M. S., Negi N. S., Khanna K. L.), Current Sci., 1956, **25**, № 5, 159—160 (англ.)

Обработка аретаном (I) посевного материала сахарного тростника повышает процент прорастания. Наилучшие результаты получены с конц-иями ~3 *г/л* при погружении и пропитке в течение 15 мин. Обработка I не влияет на рост, качество сока и урожайность.
С. Иванова

1492. **Оценка лабораторным методом антикриптогамного эффекта нескольких препаратов хлорокиси меди и кальция. Радони, Ди-Каро** (Valutazione in laboratorio dell'attività anticrittogamica dell'unità di rame in diversi ossicloruri di rame e calcio. Radoni Riccarda, Di Caro Sebastiano), Ann. Chimica, 1954, **44**, № 12, 956—959 (итал.)

Сопоставлены величины антикриптогамного действия 5 хлорокисей (I) Cu и Ca, синтезированных в лаборатории из $CuCl_2$ и $Ca(OH)_2$, и весьма токсич. для криптогам каффарского порошка (II), содержащего (в %): Cu 42,8, Ca 7,16 и Cl 12,70. Синтезированные препараты содержали (в %): Cu 48,19—52,00, Ca 3,20—7,87 и Cl 16,02—16,18. Исследование фунгицидного действия этих препаратов на *Alternaria tenuis* показало, что LC_{50} для II $2{,}24\cdot10^{-2}$% Cu; принимая LC_{50} II за 1,00, отношение LC_{50} I к LC_{50} II было 1,02—1,80, а обратная величина этих отношений, т. е. фунгицидный эффект (ФЭ), составила 0,55—0,99, причем максим. ФЭ был у I, содержащего 49,2% Cu и 6,12% Ca. Наибольший (0,96—0,99) ФЭ испытанных препаратов (считая за 1,00 ФЭ II) совпадал с содержанием в них 6—7,5% Ca.
К. Герцфельд

1493. **Лабораторные опыты по оценке активности фумигантов в борьбе с грибами. Сампсон, Людвиг** (Laboratory studies on the evaluation and activity of antifungal fumigants. Sampson R. E., Ludwig R. A.), Canad. J. Bot., 1956, **34**, № 1, 37—43 (англ.)

В борьбе со спорами *Alternaria solani*, культурами *Fusarium oxysporum*, *F. lycopersici* и *Bacillus subtilis*, выращенными на хлопчатобумажных нитях, испытаны окись этилена (I) и хлорпикрин (II). Доказана возможность применения стандартного графич. метода для оценки активности фумигантов. Установлена зависимость фумигации I и II от относительной влажности воздуха.
Е. Андреева

1494. **Термохимическая обработка семян. Крукшанк** (Thermochemical seed treatment. Cruickshank J. A. M.), Nature, 1954, **173**, № 4396, 217—218 (англ.)

Предварительное сообщение об экспериментах по предупреждению поражения семян льна вредителями *Sphaerella linorum* и *Polyspora lini* путем нагревания их в CCl_4. Опыты показали, что *S. linorum* не развивается в семенах, нагревавшихся 20 мин. при 65—75° или 30 мин. при 60°. Контрольный опыт с необработанными семенами дал 14% заражения. Для предупреждения развития *P. lini* достаточно нагревать семена 15 мин. до 70° или 20 мин. до 65°. Всхожесть семян от такой обработки не снижается.
Н. Ваксберг

1495. **Определение остатков актидиона в вишнях. Прескотт, Эмерсон, Форд** (Determination of cycloheximide (acti-dione) residues in cherries. Prescott George C., Emerson Harold, Ford Jared H.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 4, 343—345 (англ.)

Антибиотик актидион (имид β-[2-окси-2-(3,5-диметилциклогексанон-2-ил)-этил]-адипиновой к-ты (I)) эффективен в борьбе против пятнистости листьев вишни. Метод биоопределения I с помощью культуры *Saccharomyces pastorianus*, описанный Виффеном (Whiffen A. J., J. Bacteriol., 1948, **56**, 283), позволяет определять 1,5—8 *мг/кг*. Предложено усовершенствование, состоящее в экстрагировании I хлф. и концентрировании вытяжки, повышающее чувствительность метода до 0,04 *мг/кг*. 500 *г* вишен измельчают и кипятят с 300 *мл* хлф. 45 мин., охлаждают, отделяют хлф. слой, упаривают до 10—20 *мл* и остаток хлф. испаряют при комнатной т-ре. Сухое в-во суспендируют в 1 *мл* этанола, разбавляют 9 *мл* воды и определяют I по Виффену. Процентное содержание I вычисляют по ф-ле $X/(100-X)=(21\cdot300)/500$, где 21 — коэфф. распределения I между хлф. и водой; 300 — объем хлф., *мл*; 500 — объем вишен, *мл* или *г*. Найдено, что образцы, опрыснутые 0,003%-ным р-ром I, содержали через 1,5 часа 0,2—0,25 *мг/кг* I. Кол-во I внутри ягод увеличивалось первые 24 часа, а затем уменьшалось. Определению I не мешают дильдрин, метоксихлор, арсенат Pb, глиадин, но фербам и каптан угнетают развитие *S. pastorianus*, чем мешают определению I.
З. Нудельман

1496. **Гербициды и рост растений. Звеп** (Het gebruik van chemische onkruidbestrijdingsmiddelen in verband met hun invloed op de plantengroei. Zweep W. van der), Landbouwkund. tijdschr., 1956, **68**, № 1, 65—69 (голл.)

Доклад о путях проникновения и переноса гербицидов в растении и их действии на растительную клетку.
К. Герцфельд

1497. **На совещании по вопросам химических средств борьбы с сорняками. Чесалин Г. А.,** Земледелие, 1956, № 6, 123—125

Краткий отчет о совещании по хим. средствам борьбы с сорняками, проведенном Министерством сельского хозяйства РСФСР в марте 1956 г.
К. Бокарев

1498. **Новые химические препараты для удаления листьев хлопчатника. Мауер Ф. М., Матвеев М. А., Абрамова Л. А., Завьялов А. П.,** Изв. АН УзССР, 1956, № 1, 15—22 (рез. узб.)

Описано применение хлората Mg (I), этилксантогената Na (II), эндоталя (III) и эмульсии пентахлорфенола (IV) для удаления листьев хлопчатника. Эталоном (Э) служил р-р, полученный из водн. суспензии смеси 1% цианамида Ca (V) с 0,6% кремнефтористого Na (VI). При проведении обработки 0,4%-ным р-ром I опадение листьев на 10-й день достигало 95—100%; Э 50—81%. При проведении испытаний на большой площади с применением авиационного метода обработки при норме расхода рабочей жидкости 200 *л/га* опадение листьев было 73—76%. Опадение вызвали 3—4%-ный р-р I, 3—4%-ный р-р II, 0,8%-ный р-р III. Низкие результаты дала эмульсия IV. При обработке Э (15%-ный р-р V с добавлением 5% VI) листья опали на 69—71%. При проведении опытов в период сильного похолодания только I дал хорошие результаты. I хорошо действует и при снижении норм расхода рабочей жидкости до 100 *л/га*. III иногда дает сильные ожоги листьев, черешков, коробочек и ветвей.
И. Мильштейн

1499. **Возможность применения трихлорацетата натрия для уничтожения камыша и различных кислых трав. Вельте** (Einsatzmöglichkeiten vom Natriumtrichloracetat zur Bekämpfung von Schilf und verschiedenen Sauergräsern. Welte E.), Mitt. Biol. Bun-

desanst. Land- und Forstwirtsch., 1956, № 85, 187 – 189 (нем.)

Описано применение CCl_3COONa (I) как гербицида. I в кол-ве 5—25 *г/м²* не оказывает влияния на микрофлору и фауну почвы, где он распадается на $CHCl_3$ и соду в течение 1—3 месяцев. При обработке водоемов, осушаемых на 6—8 недель, норма расхода I составляет (в *г/м²*) при борьбе с камышом 20—30, осокой 15—25, тростниковым канарейником (*Phalaris arundi hacea* L.) 20—25, белокудренником (*Ballota* L.) 20—25, ситником (*Juncus* L.) 10. Время обработки камыша—период появления метелок. При обработке неосушаемых водоемов с берега или с лодки I не дал однозначных результатов. Граница безопасности для рыб 10 *г* I на 1 *л* воды, для планктона 10—15 *г/л*. И. Мильштейн

1500 П. Способ обогащения и получения чистого γ-изомера гексахлорциклогексана. Шель (Verfahren zur Anreicherung und Reindarstellung des γ-Isomeren des Hexachlorcyclohexans. Schell Kurt) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 880142, 18. 06. 53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4682—4683 (нем.)]

Способ получения обогащенного γ-ГХЦГ (I) состоит в следующем: кристаллич. фракцию, содержащую I, отделяют механич. методами (просеивание, отвеивание, отмучивание), причем I остается в грубой кристаллич. фракции. Из исходной фракции могут быть выделены известными методами α- и β-изомеры. Таким способом может быть получено 97% I. И. Мильштейн.

1501 П. Очистка ГХЦГ. Хетрик, Доналдсон (Refinement of benzene hexachloride. Hetrick James C., Donaldson William T.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2728799, 27.12.55

Способ повышения конц-ии γ-изомера в технич. ГХЦГ заключается в перемешивании при т-ре 10—80° смеси техн. ГХЦГ, воды (1% от веса р-рителя), р-рителя для ГХЦГ (1 ч. на 1—10 ч. ГХЦГ), не смешивающегося с водой, и эмульгатора для эмульгирования по крайней мере части ГХЦГ и воды в р-рителе. Полученную таким образом эмульсию, обогащенную γ-изомером, отделяют от твердого в-ва, относительно обедненного γ-изомером. К. Бокарев

1502 П. Способ очистки технического гексахлорциклогексана. Бремер (Verfahren zur Reinigung von technischem Hexachlorcyclohexan. Bremer Hans). Пат. ФРГ 937348, 5. 01. 56

Способ очистки сырого ГХЦГ (I) состоит в том, что технич. I, содержащий 50—80% γ-изомера, перемалывают с водн. щелочью. Можно добавлять бензин (II) и полиэтиленоксипроизводные. Обработка происходит в аппарате для размола (шаровые или ультразвуковые мельницы и др.), в заключение I промывается водой. После обработки I смачивается водой и не обладает неприятным запахом. Кроме NaOH и KOH, для подщелачивания воды можно применять гидроокиси щел.-зем. металлов, NH_3, NH_2OH, N_2H_4 и органич. амины. Пример 1: 1000 *кг* I, содержащего 70% γ-изомера, 1 *кг* NaOH и 150 *кг* воды размалывают 15 час. в шаровой мельнице, отсасывают, промывают водой (в конце слабо подкисленной) и 7 *кг* CH_3OH, отжимают, добавляют 20 *кг* II (т. кип. 80—130°), перемалывают 7 час., отсасывают и промывают 10 *кг* II и 7 *кг* CH_3OH. Пример 2: 1000 *кг* сырого I (диаметр частиц <10 *мм*), 2 *кг* $Ca(OH)_2$ и 125 *кг* воды размалывают 5 час., отсасывают, промывают водой, к последним порциям которой добавляют NaH_2PO_4 или $(COOH)_2$, и отсасывают. Описаны примеры непрерывного и вакуумного способов очистки I. И. Мильштейн

1503 П. Инсектицидный состав. Захейм (Mejoras en composicion insecticida. Zakheim Muray) [Pennsalt International Corp.]. Мекс. пат. 55062, 3. 01. 55

Инсектицид состоит из смеси 50—90 ч. технич. ГХЦГ и 10—50 ч. технич. ДДТ, причем ДДТ должен содержать ⩾ 70% 2,2-бис-(хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с т. заст. ⩽ 100°, а технич. ГХЦГ должен содержать 25—50% γ-изомера и плавиться < 80°. К. Герцфельд

1504 П. Средство для борьбы с вредителями, особенно с клещами. Хефлигер (Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Milben. Häfliger Franz) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 941524, 12. 04. 56

Эфиры 4,4'-дихлорбензиловой к-ты общей ф-лы (n-$ClC_6H_4)_2C(OH)COOR$(I), где R — алкил, алкенил, галоидалкил, алкоксиалкил, циклоалкил или циклоалкенил, обладают акарицидными и инсектицидными свойствами. Предлагается применение в качестве акарицидов следующих эфиров этой к-ты: метилового, этилового (т. кип. 146—148°/0,04 *мм*), *н*-пропилового (т. кип. 151—153°/0,01 *мм*), изопропилового (т. кип. 148—150°/0,05 *мм*), аллилового, хлорэтилового, метоксиэтилового, этоксиэтилового и циклогексилового. Указанные эфиры можно применять в смеси с другими акарицидами, инсектицидами, овицидами, фунгицидами и (или) бактерицидами (бензилбензоат, диметилтиантрен, фталонитрил, ДДТ, ДДД, октахлор, паратион, 5,5-диметилдигидрорезорциндиметилкарбамат, динитрокрезол, нитрованный нафтиламин, соединения Hg, Cu, S и др.) или вместе с неактивными добавочными в-вами, напр. твердыми носителями (трикальцийфосфат, $CaCO_3$, каолин, болюс, бентонит, тальк, жженая магнезия, борная к-та, пробковая мука, древесная мука и др.). При добавлении смачивателя и(или) диспергатора порошкообразные препараты можно применять в виде суспензий в воде. Подходящие р-рители для приготовления жидких препаратов: высококипящие масла (касторовое, парафиновое и др.) и низкокипящие углеводороды с т-рой вспышки ⩾ 30° (гидрированный и алкилированный нафталин, сольвентнафта, погоны нефти типа керосина и т. д.). Можно готовить эмульсии этих в-в и концентраты эмульсий. В качестве диспергаторов и эмульгаторов можно применять естественные или синтетич. мыла, ализариновое масло, сульфаты жирных спиртов, сульфированные жиры, эфиры жирных к-т и т. д., высокомолекулярные четвертичные аммониевые соединения и продукты конденсации алифатич. и аралифатич. соединений, напр. стеаринового спирта с окисью этилена (II). Возможно применение акарицидных эфиров в виде аэрозолей. В качестве добавок при изготовлении препаратов могут применяться казеин, соли жирных к-т, клеи, смолы, жиры, продукты расщепления белка, смачиватели, в-ва, способствующие растворению, красители, пахучие в-ва, для порошкообразных препаратов связывающие пыль средства и т. д. Препаратами эфиров можно обрабатывать растения и их части, аптекарские товары, текстиль, упаковочные материалы, овощи, сушеные фрукты, склады для пищевых продуктов и корма, семена, дерево, кожу, бумагу, меха, волосы, перья, ковры, стены, почву и т. д. Пример 1. 1—5 ч. I, где R = C_2H_5 (III), размалывают с 99—95 ч. талька. Можно также смешать р-р I, напр. в 50 ч. ацетона с тальком, р-ритель испарить. Полученный порошок эффективен против красных клещиков (КК) (*Paratetranychus pilnsus*, *Tetranychus urticae* и т. д.) и клещей. В качестве носителя можно применять смесь талька, каолина и размолотого известняка. Пример 2. 10 ч. I размалывают с 80 ч. носителя и 10 ч. вспомогательного в-ва (сульфитный щелок (IV), Na-соль дибутилнафталинсульфокислоты (V) и т. п.). Препарат можно применять в виде водн. 0,1—1% суспензии против КК. Пример 3. 25 ч. I растворяют в

67 ч. ксилола и смешивают с 8 ч. продукта конденсации II, напр. с алкилированными фенолами. Препарат применяют в виде 0,05—0,5% эмульсии в воде. Пример 4. Концентрат эмульсий готовят растворением 20 ч. ДДТ и 4 ч. III в 21 ч. ксилола, к которому добавляют 5 ч. смолы, напр. канифоли, и 9,5 ч. размягчителя, напр. фталата или жирной к-ты. К р-ру добавляют 11,5 ч. эмульгатора, напр. соли жирных или смоляных к-т и 29 ч. воды. Пример 5. 1—5 ч. I растворяют в 99—95 ч. керосина, т. кип. 180—220°. Р-р применяют для опрыскивания. Пример 6. Смешивают 2 ч. I, 10 ч. бентонита, 10 ч. IV, 5 ч. V и 73 ч. молотой серы. Препарат можно применять в виде 0,5—1%-ной водн. суспензии одновременно против грибков и против КК. Пример 7. Размалывают 1 ч. I, 5 ч. ДДТ и 94 ч. талька. Эта смесь, а также аналогичные комбинации, напр., с 5,5-диметилдигидрорезорциндиметилкарбаматом или другими контактными инсектицидами, фунгицидами пригодны для одновременной борьбы с клещиками, насекомыми и грибками. Пример 8. Размалывают 10 ч. I, 50 ч. ДДТ, 3 ч. продукта конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом, 5 ч. продукта конденсации II с высшими жирными спиртами, 26,5 каолина и 5,5 ч. тонко распределенной кремневой к-ты. Применяют в виде 0,1—1% суспензии в воде для борьбы с насекомыми и клещиками. К. Бокарев

1505 П. **Способ производства эфиров диметоксифосфорилдихлоруксусной кислоты, обладающих инсектицидным действием. Мюллер** (Förfarande för framställning av dimetoxi-fosforyldiklorättiksyraestrar med insekticid verkan. Müller P.) [J. R. Geigy A.-G]. Швед. пат. 151738, 4. 10. 55

1 моль триметилфосфита обрабатывают 1 молем эфира общей ф-лы Cl_3CCOOR, где R — алкильный или алкенильный остаток, который может быть прерван атомом O или группами — OCO —, COO —, а также может содержать цикл, включающий атом O. Р-ция проходит с отщеплением 1 моля CH_3Cl. Б. Фабричный

1506 П. **Триизооктилфосфит и содержащие его гербициды. Мангем** (Triisooctyl phosphite and herbicides containing same. Mangham Jesse Roger) [Virginia-Carolina Chemical Corp.]. Пат. США 2722479, 1.11.55

Предложен новый состав, содержащий триизооктилфосфит. Г. Швехгеймер

1507 П. **Получение несимметричных диалкиловых эфиров *бис*-(диалкиламидо)-пирофосфорной кислоты. Сол** (Preparation of unsymmetrical dialkyl bis (dialkylamido) pyrophosphates. Saul George A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат США 2729667, 3. 01. 56

Несимметричные диалкиловые эфиры *бис*-(диалкиламидо)-пирофосфорной к-ты общей ф-лы $(RO)_2P(O)-O-P(O)(NR'_2)_2$ (R и R^1—алкил, напр., метил, этил, пропил, бутил или амил) получают р-цией диалкиловых эфиров галоидфосфорной к-ты с алкиловыми эфирами *бис*-(диалкиламидо)-фосфорной к-ты; р-цию проводят совместным нагреванием их в практически равномолекулярных соотношениях. В частности, указано применение диэтилового эфира хлорфосфорной к-ты (I) и метилового или этилового эфиров *бис*-(диметиламидо)-фосфорной к-ты (II). 94,6 ч. I и 100 ч. этилового эфира II при размешивании нагревают до $\sim 80°$, при этом происходит экзотермич. р-ция с выделением C_2H_5Cl, нагревают еще 30 мин. при 80—90°, а затем в вакууме 45 мин. при 80°. Всего отгоняется 34,2 ч. C_2H_5Cl, в остатке — диэтиловый эфир *бис*-(диметиламидо)-пирофосфорной к-ты, т. кип. 145—150°/1 *мм*, *d* 1,16, n^{25} *D* 1,4395. Аналогично получают этот эфир из I и метилового эфира II. Полученные эфиры пригодны в качестве инсектицидов и пластификаторов. В. Уфимцев

1508 П. **Составы для получения аэрозолей, содержащие цианамид или дициандиамид, и метод приготовления этих составов. Куртье** (Composition comprising cyanamide or dicyandiamide for forming aerosols and method of making same. Courtier Armand Jean) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. США 2707695, 3. 05. 55

Состав содержит инсектицид (И) (ДДТ ГХЦГ и т. д.), цианамид (I) (или дициандиамид (II)) и NH_4NO_3 (III) или другой летучий азотнокислый амин, служащий для повышения т-ры в процессе распыления. Распыление происходит за счет бурного разложения I (или II) при нагреве ниже т-ры разложения I ($\sim 120°$). Получающийся аэрозоль состоит в основном из очень мелких частиц ($< 5\ \mu$), что обеспечивает его устойчивость, и в то же время он достаточно тяжел и прилегает к почве (может служить для защиты от заморозков). Состав может применяться в виде смеси порошкообразных компонентов, заключенной в открытую металлич. оболочку. Рекомендуется применение плавленого состава, который получается путем сплавления И со смесью I (или II) и III в соотношении в вес. % соответственно 75—30 или II (и 25—70 III). II и III образуют низкоплавкую эвтектику($\sim 112°$) при 66 вес. % III и 34 вес. % II. Эмульгирование И производится простым перемешиванием расплавленной массы, которая затем разливается в формы, обмазанные парафином. Наилучшие результаты дают составы, содержащие равные весовые кол-ва И и I (или II), причем кол-во III не должно составлять $> 66,5$—70% от веса I (или II) + III и не более 0,5 от веса всего состава. В случае применения других И кол-во I (или II) может быть повышено — на 40 вес. ч. И рекомендуется 100 в. ч. смеси I (или II) + III. По сравнению с известными способами новый способ обладает рядом преимуществ: операции безопасны; р-ция разложения проходит быстро под действием небольшого нагрева и по желанию может быть остановлена; в аэрозоль переходит до 90% И. Л. Херсонская

См. также: Родентициды 2162; 268Бх. Инсектициды 2907; 539Бх, 1066Бх, 1068Бх, 1079Бх, 1086Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 843, 875; анализ 2919; препараты 2813, 2907, 3070, 3090, 3102; 466Бх. Регуляторы роста: синтез 898; действие на растения 527Бх, 528Бх, 531—535Бх; на животных 530Бх; механизм действия 530Бх.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

1509. **Метод оценки различных катодных материалов гальванических элементов. Морхаус, Гликсман** (A technique for evaluating various cathode materials. Morehouse C. K., Glicksman R.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 2, 94—98 (англ.)

Разработан метод оценки пригодности разных сортов MnO_2 и других катодных материалов гальванич. элементов, основанный на изучении зависимости потенциала от времени при разряде в разных электролитах. Описываемая установка позволяет производить разряд также и в проточном электролите. На основании данных разряда 9 сортов MnO_2 в электролите, содержащем 20% NH_4Cl, 33% $ZnCl_2$ и 47% H_2O, со скоростью разряда 0,100 *а/г* катодного материала установлено, что при низких *D*, а также в проточном электролите получаемая емкость превосходит ожидаемую из р-ции восстановления MnO_2 до Mn_2O_3, но несколько ниже емкости, ожидаемой из р-ции образования Mn_3O_4. Структура

MnO_2 отражается на емкости элемента. Электролитич. MnO_2 обусловливает емкость большую, чем природная руда. При разряде в 30%-ном р-ре NaOH насыщ. ZnO получены аналогичные результаты. В. Левин

1510. Основы гальваностегии. 8. Растворы. Серота (Science for electroplaters. 8. Solutions. Serota L.), Metal Finishing, 1955, 53, № 11, 78—81 (англ.)

Сообщение 7 см. РЖХим, 1956, 43869.

1511. Электролитическое травление германия в потоке жидкости. Салливан, Эйглер (Electrolytic stream etching of germanium. Sullivan Miles V., Eigler John H.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 2, 132—134 (англ.)

Метод электролитич. травления Ge-транзисторов в 0,1%-ном р-ре KOH отличается тем, что электролит пропускают лишь через участки, подлежащие травлению (напр., электролит стекает по Pt-проволоке, согнутой в виде головной шпильки). Рекомендуемая D_a=1,5 *а/см²* может быть увеличена до 15 *а/см²*. Преимущества метода: возможность регулировки скорости травления, отсутствие вредных хим. реагентов, исключение загрязнения ванны и необходимости экранирования отдельных участков, низкая стоимость (в десять раз дешевле хим. травления), возможность травления деталей в смонтированном виде, лучшее качество отделки поверхности (транзисторы после электролитич. травления сохраняют свои свойства в сильновлажной среде). В. Левинсон

1512. Об электролитическом оксидировании алюминия, электрополировке и окрашивании металлов.— (Vom Eloxieren, Elektropolieren und Metallfärben.—), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 11, 253—254 (нем.)

Обзор.

1513. О влиянии структуры углеродистых сталей на процесс электрополировки. Тиранская С. М., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 1, 117—126

Установлена связь электрополировки с микроструктурой сталей (с 0,035 до 1,1%C) и ледебуритного чугуна: 1) наиболее легко полируется сталь однородной структуры (феррит, перлит, ледебурит); 2) наиболее трудно полируется сталь максимально неоднородной структуры (50% перлита и 50% феррита); 3) поведение промежуточных перлито-ферритных и перлито-цементитных структур определяется преобладающей структурной составляющей; 4) термообработка, способствующая получению однородной структуры, облегчает процесс электрополировки. Е. Друц

1514. Определение меди в медных цианистых электролитах, содержащих виннокислый калий-натрий. Геранд (Complexometric determination of copper in copper cyanide-Rochelle salts plating baths. Gehrand Clarence E.), Plating, 1956, 43, № 6, 747 (англ.)

10 *мл* цианистого электролита для меднения помещают в мерную колбу емк. 100 *мл* и доливают водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и 10 *мл* пробы переносят в выпарную чашку объемом 250 *мл*. Содержимое чашки нагревают под тягой и по каплям добавляют HCl (к-та) до осветления р-ра, выпаривают досуха и охлаждают. Затем нагревают под тягой и по каплям добавляют HNO_3, выпаривают почти досуха и охлаждают. Добавляют ~50 *см³* дистилл. воды и перемешивают до полного растворения соли. Добавляют по каплям буферный р-р (26,8 *г* NH_4Cl + 176 *мл* конц. NH_4OH+0,5 *л* H_2O) до появления синего цвета (и несколько капель добавляют после этого). При желании можно отфильтровать осажденное железо. Переносят р-р в эрленмейеровскую колбу объемом в 500 *мл*, тщательно ополаскивают стакан дистилл. водой и доводят объем р-ра до 250 *мл*. Добавляют 2—3 *мг* порошка мурексида и перемешивают, пока цвет р-ра не станет желтым или желто-коричневым. Титруют 0,05 *M* р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты до перехода окраски р-ра в оранжево-красную и затем в пурпурно-красную. Кол-во *мл* 0,05 *M* р-ра этилендиаминтетрауксусной к-ты, умноженное на 0,4244, соответствует содержанию 8 *г/л* Cu. Точность анализа очень хорошая. Л. Прокопович

1515. Катодное осаждение кадмия из йодистых электролитов. Киселева В. Л., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 25—29

Изучена зависимость качества Cd-осадков и катодной поляризации от состава электролита, *D*, т-ры и природы добавок при электроосаждении Cd из йодистых р-ров. В р-рах CdJ_2 и с добавкой KJ на катоде образуются игольчатые осадки. Введение в электролит добавок столярного клея, перегаля и ОП-10 улучшает рассеивающую способность и качество осадков, которые становятся плотными, гладкими, иногда блестящими до толщины 20 μ, а также увеличивает катодную поляризацию, с чем автор связывает благоприятное влияние добавок на электроосаждение Cd. Добавление $CaSO_4$, $NiSO_4$, кофеина, ализаринового масла и декстрина вызывает образование губчатых осадков. Оптимальные условия: CdJ_2 1,5—2 н, KJ 1 н.; добавки: столярный клей 10 *г/л*, или ОП-10 2—5 *г/л*, или перегаль 2 *г/л*. $D_к$=2 *а/дм²*, выход по току ~100%, т-ра 18—25°. З. Соловьева

1516. Новое гальваническое защитное Sn-Zn-покрытие. Хейлинг (Ein neuer galvanischer Schutzüberzug — das Stanno-Zink-Verfahren. Heiling H. M.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 34, 488—489 (нем.)

Описаны методы получения, свойства и применение Sn-Zn-покрытия. Л. Прокопович

1517. Может ли покрытие сплавом Zn-Sn улучшить качество продукции? Лоуэнхейм, Гор (Can tin-zinc plating improve your products? Lowenheim F. A., Gore R. T.), Iron Age, 1956, 177, № 11, 92—95 (англ.)

Описаны свойства и применение Zn-Sn-покрытий. И. Ерусалимчик

1518. Макро- и микрометоды определения равномерности осаждения металлов из гальванических ванн. Снеквик (Makro- og mikrospredningsevne ved elektrolytiske pletteringsbad. Snekvik Einar), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 25, 566—573 (норв.)

Обзор. Библ. 16 назв. К. Герцфельд

1519. Измерение электропроводности электролитически полученных металлических слоев. Кейль (Leitfähigkeitsmessungen an galvanisch erzeugten Metallfolien. Keil Albert), Metalloberfläche, 1955, 9, № 6, A81—A84 (нем.)

Измерена электропроводность (Э) Ag-, Ag- и Rh-пленок различной толщины, полученных электролизом в обычных условиях. Э измерялась на осадках поверхностью 1 *см²*, снятых с подкладки путем ее хим. растворения, на спец. приборе по методу вихревых токов (токи Фуко). Показано, что Э Au составляет ~50%, Ag 50—90%, Rh 25% от Э соответствующего металла, полученного не электролитич. способом. При получении Ag из р-ра с добавкой для увеличения твердости Э снижается до 10%, причем при термич. обработке такого Ag она возрастает. Высказывается мнение, что низкая Э Rh-осадков вызвана высокими внутренними напряжениями в них, приводящими к растрескиванию металла. Указывается, что в качестве коррозионностойкого и высокоэлектропроводного слоя для неблагородних металлов пригодно послойное покрытие Au+Rh или Ag+Rh. З. Соловьева

1520. Определение пористости хромовых покрытий. **Беннингхофф** (Die Bestimmung der Porosität von Chromüberzügen. Benninghoff Hanns), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47,** № 7, 305—307 (нем.)

Образование пор при обработке хромированных изделий при 200° и выше объясняется большим различием в величинах коэфф. теплового расширения хрома и стали. Пористость Cr-покрытий, полученную путем предварительной механич. обработки поверхности деталей, можно легко определить. При других же способах получения пористых Cr-покрытий определение степени пористости затруднено, так как образование сетки трещин зависит от многих факторов. Описан способ определения степени пористости по эталонным образцам и приводится восемь фотографий с различной сеткой трещин пористого хрома (пористость 10—50% по отношению к общей площади). Хромированная поверхность деталей рассматривается в микроскоп и путем сравнения с эталоном определяется степень пористости Cr-покрытия. А. Липин

1521. О контроле пористости хромовых покрытий. **Поляков А. А., Гаркунов Д. Н.,** Завод. лаборатория, 1956, **22,** № 4, 482—484

Существующие методы контроля пористости покрытий обладают рядом недостатков, в частности они не дают возможности точно определить ширину каналов и размеры площадок пористого хромового покрытия. Для контроля качества пористого хромового покрытия цилиндра двигателя авторы применили прибор М. М. Хрущова и Е. С. Берковича. Прибор позволяет замерить ширину канала пористого хромового покрытия с точностью до 0,01 *мм* и получить диаметр поля зрения 1,5 *мм*. При проведении испытаний на износ хромированных цилиндров с различными видами пористости лучшие результаты показали покрытия, имеющие от 25 до 12 площадок на 1 *мм*² с шириной каналов 0,03—0,06 *мм*. Сетка пористости должна быть равномерна по всему цилиндру. И. Ерусалимчик

1522. Оценка качества оловянного покрытия. **Хор** (Appraising the quality of tinplate. Hoare W. E.), Sheet Metal Inds, 1956, **33,** № 348, 239—242, 246 (англ.)

Излагаются применяемые в пром-сти США методы контроля толщины и пористости оловянного покрытия. Описаны коррозионные испытания, которым подвергаются оловянные покрытия, и испытания на стойкость в агрессивных жидких средах. Приводятся методы определения сплава Sn-Fe в Sn-покрытиях, полученных методом горячего погружения. Описан оригинальный метод контроля толщины покрытия при помощи рентгеновских лучей, основанный на флуоресценции их на границе раздела Sn-Fe. И. Ерусалимчик

1523. Некоторые сведения о гальванопластике. **Рубинстейн** (Some tips on electroforming. Rubinstein Marv), Metal Finishing., 1956, **54,** № 4, 58—60 (англ.)

Рассматривается технология некоторых частных случаев процесса изготовления гальванопластич. изделий. З. Соловьева

1524. Указатели в процессах обработки поверхности. **Молер** (Finishing pointers. Mohler J. B.), Metal Finishins, 1956, **54,** № 4, 61—62 (англ.)

Рассматривается роль и значение указателей различных параметров в процессах обработки поверхности и применение световых регуляторов для контроля т-ры. З. Соловьева

1525 К. Практика анодного оксидирования алюминия. **Хюбнер, Шильткнехт** (Die Praxis der anodischen Oxydation des Aluminiums. Hübner Walther W. G., Schiltknecht Adolf. Düsseldorf, Aluminium-Verl., 1956, XIV, 407 S., ill., 19.60 DM) (нем.)

1526 Д. Исследование процесса анодного растворения алюминия, применительно к получению рельефных изображений. **Петров П. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т цвет. мет. и золота, М., 1956

1527 П. Гальванический элемент. **Рид** (Primary cell. Reid Raymond W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2715653, 16.08.55

Гальванический элемент состоит из Mg — анода, катода из смеси угля с MnO_2 и водн. р-ра бромистой соли щел. или щел-зем. металла и аммония в качестве электролита. К электролиту добавлен металлич. порошок определенной дисперсности. Кол-во порошка составляет 0,1—1,5 вес.% от сухого в-ва электролита. В качестве добавляемых металлов могут быть Al, Bi, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Sn и Zn. Б. Герчиков

1528 П. Гальванический элемент. **Цигенберг** (Primärelement. Ziegenberg Rudolf). Швейц. пат. 304149, 1.03.55 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 37, 8702 (нем.)]

Элемент, который приводится в действие заливкой электролита непосредственно перед разрядом, снабжается пористым и полым угольным электродом. Внутри электрода находится в сухом виде соль, которая при растворении образует электролит. Б. Герчиков

1529 П. Способ изготовления сепараторов для свинцовых аккумуляторов. **Шнейдер** (Verfahren zur Herstellung von Abstandsplatten für Blei-Akkumulatoren. Schneider Friedrich August) [Accumulatorenfabriek Varta N. V.]. Пат. ФРГ 930217, 11.07.55

Сепараторы для свинцовых аккумуляторов имеют тот недостаток, что не содержат лигниновых и гуминовых к-т и других экстрактивных в-в древесины, необходимых для обеспечения хороших разрядных характеристик, особенно при больших силах тока и на холоду. Предлагается промышленный способ изготовления сепараторов из смеси твердого порошкообразного древесного экстракта, наполнителя и порошка искусств. смолы или каучука. Смесь выдерживается в атмосфере паров р-рителя достаточное время, чтобы вызвать набухание смолы или каучука. При этом масса приобретает пластичность, позволяющую развальцевать ее в пластины нужной толщины. После вальцовки пластины высушивают, отгоняя р-ритель. Приведены конкретные рецепты и варианты технологии. Б. Герчиков

1530 П. Свинцовые аккумуляторы (Electric storage batteries of the lead acid type) [Electric Storage Battery Co.]. Англ. пат. 723614, 9.02.55

Патентуется следующий состав анодной пасты Pb-аккумуляторов (в %): Sb 4,5—12,5; As 0,2—2,5; Pb — остальное. Желательно, чтобы 54-кратное кол-во As+ +0,25% не было меньше, чем 3,9-кратное кол-во Sb. Для обеспечения текучести во время литья можно добавлять 0,15—0,5% Sn. В. Левинсон

1531 П. Аккумуляторные сепараторы. **Сан** (Perfectionnement aux séparateurs pour accumulateurs. Sans Marcel) [Soc. Novacel Soc. An.]. Франц. пат. 1048483, 22.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 15, 3456 (нем.)]

Для улучшения физ. и хим. свойств, в особенности абсорбционной способности по отношению к жидкостям на 900—1000%, поверхность аккумуляторного сепаратора, выполненного из рыхлой регенерированной целлюлозы, покрывают слоем кожзаменителя, приготовляемого пропитыванием ткани вискозой, содержа-

щей Na_2SO_4, с последующим коагулированием и закреплением. В. Левинсон

1532 П. Травление металла. Эруин (Conditioning of metal surfaces. Irwin Joseph T.). Канад. пат. 514270, 5.07.55

Патентуемый метод заключается в травлении металла в кислой травильной ванне, содержащей в основном H_2SO_4 и 1—8 ч. тиосульфата натрия на 700 ч. 7%-ной H_2SO_4. Л. Прокопович

1533 П. Состав для обработки Al и его сплавов. Мерфи (Composition for treating aluminum and aluminun alloys. Murphy James F.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2719079, 27.09.55

Для хим. полировки Al и его сплавов применяется водн. кислый р-р, содержащий HBF_4 и HNO_3 и $\geqslant 0{,}001$ *г/л* Cu (0,26 *г/л* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). М. Мельникова

1534 П. Дополнительная обработка цинковых покрытий, полученных гальваническим путем (Procédé pour le traitement des surfaces métalliques revétuès d'un dépot électrolytique de zinc ou métal anologue, baine de traitement pour la mise en oeuvre de ces procédés et pièces métalliques traitées conformément à ces procédés.—) [Cie Internationale de Procédés Electrolytiques pour le Revetement des M'taux]. Франц. пат. 1063647, 5.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5647 (нем.)]

Изделие обрабатывается в р-ре CrO_3, HNO_3 и H_2SO_4. Пример: 80—100 *г/л* CrO_3, 1—3 *мл/л* HNO_3, 3—5 *мл/л* H_2SO_4 и Sapamine M. S. до насыщения. Покрытие становится блестящим, но легко блекнет. Последующая обработка в р-ре NaOH и Na_2SiO_3 осветляет покрытие. Н. Сурков

1535 П. Полировка алюминиевых рефлекторов. Хаясака (アルミニウム反射體の光澤處理法・早坂公郎), Япон. пат. 2411, 4.05.54

Данный метод является комбинацией хим. полировки и электрополирования, что позволяет избежать недостатки каждого из этих методов. Подготовленный к полировке рефлектор погружается в водн. р-р, состоящий из $AlPO_4$ и небольшого кол-ва H_3PO_4. Т-ра р-ра 50—120°; время обработки для зеркальной поверхности несколько десятков секунд, а для грубой поверхности несколько минут. В результате этой обработки на поверхности образуются растворимые соли A_1PO_4. После этого рефлектор погружается в ванну, состоящую из CH_3COOH и смешанной $H_4P_2O_7$ и H_3PO_4 при 50—100°, и проводится электрополировка в течение от нескольких десятков секунд до нескольких минут. Образовавшиеся соли и посторонние включения растворяются и получается хорошо отполированная поверхность. Пример: в р-р, состоящий из 80 вес.% $AlPO_4$, 1 вес.% H_3PO_4 и H_2O — остальное, а также некоторого кол-ва H_2SO_4, CH_3COOH, HNO_3 (или без них), при 90° рефлектор погружается на 40 сек. После этого рефлектор погружается в электролит, состоящий из 1 ч. CH_3COOH (уд. вес. при 15° 1,700) и 2 ч. H_3PO_4 и имеющий т-ру 93°. *D* вначале устанавливается в 1 *а/дм²* и постепенно увеличивается до 3,5 *а/дм²*. Время электролиза 5 мин. Напряжение 5 *в*. Н. Криницин

1536 П. Меднение из фторборатного раствора. Каванэ, Токуоко, Нома, Окада (硼弗化銅浴電鑄法・河根誠，德岡恒善，野間博，岡田辰三)，[德岡工業株式會社, Токуока Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 2012, 26.03.55

Патентуется способ быстрого меднения высокой твердости и вязкости из ванны, содержащей $Cu(BF_4)_2$ и избыток HBF_4 и H_3BO_3 при нормальной т-ре и при D=15—30 *а/дм²*. Конц-ия $Cu(BF_4)_2$=2,5N, а HBF_4 и H_3BO_4 0,5 н. Такая конц-ия позволяет получить ровную поверхность, почти полностью предупредить аномальный рост кристаллов и увеличить вязкость слоя Cu. Твердость по Шору может изменяться в зависимости от *D* и т-ры р-ра от 15 до 26. Н. Криницин

1537 П. Процесс электроосаждения. Хитченс, Оуэнс (Electroplating. Hitchens Aaron L., Owens Robert G.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 519496, 13.12.55

Патентуется процесс электроосаждения сплава Pb с 8—10% Sb. Для приготовления электролита 200 вес. ч. Sb растворяется при нагревании в смеси состава (в вес. ч.): HF 150, HNO_3 230 и винная к-та 400. Когда выделение бурых окислов азота прекращается, полученный р-р смешивают с другим р-ром состава (в вес. ч.): H_3BO_3 340, $Pb(BF_4)_2$ 3200, HBF_4 170, животный клей 50. Режим работы электролита не приводится. И. Ерусалимчик

1538 П. Метод получения металлического кальция. Зелигер, Циммерман, Моравец (Verfahren zur Herstellung von Calciummetall. Seliger Hellmuth, Zimmermann Paul, Morawietz Wilhelm). Пат. ГДР 9648, 12.04.55

Патентуется метод получения металлич. Ca высокой степени чистоты путем дистиллирования Ca из сплавов Ca с тугоплавкими металлами, получаемых электролизом расплавов. Сплавы имеют широкую область по содержанию Ca в пределах т-ры электролиза. Для получения сплава используются металлы соседних с Ca групп периодич. системы, предпочтительно Cu или Cu с другими металлами. Получаемый сплав по уд. весу тяжелее расплавленного электролита. Дистилляция Ca из сплава доводится до конца. После дистилляции бедный по Ca сплав вновь возвращается в электролизную ванну или смешивается с богатым сплавом. Примеры: 1) дистилляция сплава Ca-Cu с 58,5 вес% Ca при 0,2 *мм* рт. ст. при т-ре 1080°: получаемый Ca имеет состав по примесям (в %): N_2 0,018, Cl 0,24, Cu 0,027, Mn 0,02, Fe 0,003; 2) остаток сплава после дистилляции с 43,6% Ca смешивается с катодным сплавом с 59,6% Ca и вновь дистиллируется; состав дистилл. Ca по примесям (в %): N_2 0,02, Cl 0,25, Cu 0,025, Mn 0,02, Fe 0,0026; 3) катодный сплав (в %): Ca 52, Cu 28, Al 20 дистиллируется при 0,15 *мм* рт. ст. и т-ре 1080°. Дистилл. Ca содержит только 0,0026% Cu. В среднем Ca имеет чистоту 99,3%, обычный же электролитич. Ca—93—96%. Метод более экономичный, чем применяемые до сих пор (дистилляция электролитич. Ca). В. Зиновьев

1539 П. Электролизная ванна (Electrolytic cell) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Австрал. пат. 167110, 15.03.56

Ванна для электролиза расплавленных солей при высоких *D*, в которой влияние магнитных полей, вызванных проложенными снаружи шинами, доведено до минимума благодаря особому симметричному расположению парных электродов и токоподводящей ошиновки. Б. Герчиков

См. также: Электроосаждение металлов 3198. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 507

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

1540. Тематика I Национальной конференции по глинам и керамической технологии и определение терминов, применяемых в промышленности. Грим (Objectives of the first National conference on clays and clay technology and definitions of terms used in the industry. Grim Ralph E.), Bull. Div.

Mines. Dept. Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169, 13—15 (англ.)

Отмечается необходимость совместной работы исследователей и инженеров керамиков, агрохимиков, минералогов и физиков, и в качестве первоочередных проблем указывается на изучение текстуры глин и природы связующих сил, изменений при нагревании, условий генезиса различных глинистых минералов и на необходимость точного определения таких терминов, как глина, почва, сланцы, пластичность и т. д. М. Карапетьянц

1541 **Природа связи Si—O—Si и ее значение для энантиотропных и монотропных превращений кремнезема. Часть II. Энантиотропные и монотропные превращения кремнезема. Бадалукко** (La natura del legame Si-O-Si e la sua importanza nelle trasformazioni enantiotrope e monotrope della silice. Parte II. Le trasformazioni enantiotrope e monotrope della silice. Badalucco Aldo), Ceramica, 1956, **11**, № 6, 46—51 (итал.)

Приведены схематич. изображения структур модификаций SiO_2 —кварца, тридимита, кристобалита и кварцевого стекла. Перечислены известные температурные интервалы превращений модификаций SiO_2. Приведены данные о строении и размерах ребер элементарных решеток α- и β-кварца, α-, β_1- и β_2-тридимита, α- и β-кристобалита и рассмотрен механизм энантиотропных и монотропных превращений SiO_2. Часть I см. РЖХим, 1956, 62235. С. Глебов

1542. **Фазовые соотношения в системе CaO — Al_2O_3—P_2O_5. Стоун, Иган, Лер** (Phase relationships in the system CaO—Al_2O_3—P_2O_5. Stone Philip E., Egan Edward P., Lehr James R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 3, 89—98 (англ.)

Систему CaO—Al_2O_3—P_2O_5 изучали методом закалки при 900—1600°. Соединения $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$, $2Al_2O_3\cdot3P_2O_5$ и $Al_2O_3\cdot P_2O_5$ готовили синтезом из водн. р-ров; соединения $CaO\cdot P_2O_5$, $2CaO\cdot P_2O_5$ и $3CaO\cdot P_2O_5$ — прокаливанием соответствующих фосфатов или $CaO\cdot P_2O_5$. Соединение $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$ выше 700° теряет P_2O_5, выделяя $Al_2O_3\cdot P_2O_5\cdot2Al_2O_3\cdot3P_2O_5$, выше 580° теряет воду и распадается на $Al_2O_3\cdot P_2O_5$ и $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$. Соединение $Al_2O_3\cdot P_2O_5$ при 1450° в течение 40 час., а при 1600° в течение 5 час. теряет ~0,2% P_2O_5. Путем экстраполяции кривых на двойных системах найдено, что т-ра плавления $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$ 1490°, а $Al_2O_3\cdot P_2O_5>$ >2000°. Изучены 10 двойных систем: $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$; $CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot3P_2O_5$; $2CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot3P_2O_5$; $3CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$; $5CaO\cdot3Al_2O_3$—$2CaO\cdot P_2O_5$; $5CaO\cdot3Al_2O_3$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$; $Al_2O_3\cdot P_2O_5$—Al_2O_3; $Al_2O_3\cdot3P_2O_5$—P_2O_5; $CaO\cdot P_2O_5$—$2Al_2O_3\cdot3P_2O_5$; $2CaO\cdot P_2O_5$— $Al_2O_3\cdot P_2O_5$. В тройной системе обнаружены три тройные эвтектики: $CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot3P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$; $2CaO\cdot P_2O_5$—$CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$; $3CaO\cdot P_2O_5$—$2CaO\cdot P_2O_5$—$Al_2O_3\cdot P_2O_5$. Система представляет интерес для произ-ва фосфорных удобрений и алюмофосфатных огнеупоров. Ю. Шмидт

1543. **Система K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2. I. Результаты исследования способом закалки четырех сечений в тетраэдре кордиерит-форстерит-лейцит-кремнезем и сечения кордиерит-муллит-калиевый полевой шпат. Шэрер** (The system K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2. I. Results of quenching experiments on four joins in the tetrahedron cordierite-forsterite-leucite-silica and on the join cordierite-mullite-potash feldspar. Schairer J. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 11, 501—533 (англ.)

Изучено 193 состава системы K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2, представляющей практический интерес для геологии, петрографии и технологии огнеупоров. Образцы изготовлены плавлением смесей х. ч. SiO_2, $KHCO_3$, MgO и Al_2O_3 и выдержкой расплавов при заданных т-рах (1125—1610°) от 3 час. от 21 суток с последующим быстрым охлаждением. Закаленные стекла подвергали петрографич. и рентгенографич. исследованиям. Получены диаграммы состояния 5 тройных систем, включающих кордиерит, форстерит, энстатит, муллит, лейцит, калиевый полевой шпат, кремнезем Выяснено, что при нагревании >1125° происходит энантиотропное превращение энстатита в протоэнстатит. Определено, что инвариантная точка области кордиерит+муллит+тридимит+жидкость отвечает 1443±5°. Определены составы стекол для 11 четверных инвариантных точек. В. Баландина

1544. **Исследование системы окись магния — хлористый магний — вода и теплоты образования оксихлорида магния. Ньюман** (A study of the system magnesium oxide — magnesium chloride — water and the heat of formation of magnesium oxychloride. Newman Edwin S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 6, 347—355 (англ.)

Описаны опыты по получению оксихлоридов Mg путем осаждения их из метастабильных р-ров MgO в водн. р-рах $MgCl_2$ различной конц-ии при 25°. Полученные осадки представляют собой $Mg(OH)_2$ или $3Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot8H_2O$. Оксихлорид состава $5Mg(OH)_2\cdot MgCl_2\cdot8H_2O$ получился в качестве промежуточного соединения. Были определены теплоты растворения оксихлоридов в р-ре HCl и рассчитаны теплоты их образования. На основе полученных результатов произведен расчет теплоты р-ции твердения магнезиального цемента. С. Кржеминский

1545. **Изучение твердофазных реакций с целью вскрытия нерастворимых в кислотах материалов. Усатенко Ю. И., Винник М. И., Климкович Е. А.**, Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, № 4, 95—107

Были изучены некоторые р-ции в твердых фазах с целью перевода в растворимое состояние нерастворимых в к-тах соединений. Для этого 0,5 *г* агломерата (А) железной руды спекали с 0,3 *г* Na_2CO_3 при 500—1100°, с интервалами по 50°. А содержал (в%): SiO_2 13,4; Fe^{3+} 44,8; Fe^{2+} 15,9; CaO 1,08; Mn 0,14; P 0,023; S 0,011. Максим. потеря веса смесей при спекании наблюдалась при 900—950°. При т-рах >950° было замечено незначительное увеличение веса за счет окисления Fe^{2+}. Активация поверхности, определяемая по сорбционной способности, начиналась при 600°; максим. сорбция наблюдалась при 900 и 1100°; при 950—1000° сорбция резко снижалась. В массах, спеченных при 900°, было обнаружено максим. кол-во $Na_2Fe_2O_4$, увеличение времени спекания с 5 до 10 мин. сопровождалось понижением содержания $Na_2Fe_2O_4$. Скорость растворения спекшихся порошков в 1 н. HCl (на холоду) увеличивалась с повышением т-ры до 900° и падала при повышении т-ры >950°. Удлинение времени спекания при 900—950° с 5 до 10 мин. уменьшает скорость растворения. С целью изучения механизма р-ции подвергали спеканию смесь $Na_2CO_3+FeO\cdot SiO_2$, содержание последнего в А достигало 29,1%. Спекание этой смеси при 900° сопровождалось замедлением перехода закиси железа в окись, чего не наблюдалось при нагревании фаялита без Na_2CO_3. Наибольшую скорость растворения имели массы, спеченные при 950—1050° с выдержкой 1 мин. Увеличение т-ры и времени спекания снижало скорость растворения. Применение вместо Na_2CO_3 смеси 95% Na_2CO_3+5% NaCl или $KNaCO_3$ снижало оптимальную т-ру спекания на 80—100°. Т. Ряховская

1546. **Зависимость между минеральным составом и технологическими свойствами глин. Часть I. Штегмюллер** (Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Teil I. Stegmüller L.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 2, 37—46 (нем.)

Приводятся данные, характеризующие свойства глин при термич. обработке, на основании которых сделан вывод, что при т-рах обжига кирпича структурные решетки важнейших минералов глинистого сырья подвергаются изменению. Рассматриваются хим. р-ции и структурные изменения минералов, происходящие при 400—800° в системах кальцит — кварц и твердый каолин — карбонат кальция. Начало см. РЖХим, 1956, 65696. Е. Штейн

1547. **Термические эффекты каолинов и каолинитовых глин при высоких температурах. Жерар-Хирне, Менере** (Les réactions thermiques à haute température des kaolins et argiles kaolinitiques. Gérard-Hirne J., Meneret J.), Bull. Soc. franc. céram., 1956, № 30, 25—33 (франц.; рез. англ., нем.)

Кривые дифференциального термич. анализа каолинов и галлуазитов обнаруживают два экзотермич. эффекта (ЭЭ) при высоких т-рах: 1-й при ~975° относят или к кристаллизации γ-Al_2O_3 или к образованию первичного муллита; последняя теория кажется авторам более близкой к истине; максимум 2-го ЭЭ лежит в пределах 1200—1300° и отвечает кристаллизации вторичного муллита. У некоторых огнеупорных глин наблюдается 3-й ЭЭ ~1350°, вызванный кристаллизацией кристобалита из кремнезема, освободившегося из каолинитового ядра после образования муллита. Последний ЭЭ тем яснее выражен, чем слабее 1-й. С. Туманов

1548. **Исследование глинистых сланцев методом дифференциального термического анализа. Кирш** (Die differentialthermoanalytische Untersuchung von Tonschiefern. Kirsch Helmut), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, №·23—24, 365—368 (нем.)

Приводится описание методики определения составных частей глинистых сланцев с помощью дифференциального термич. анализа (ДТА). Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод ДТА в его применении к глинистым сланцам дает полуколич. результаты, характеризуется быстротой и является ценным дополнением к результатам оптич. исследований и петрохим. анализа. Г. Матвеев

1549. **Высокотемпературный дилатометр со стержнями из рекристаллизованного карбида кремния. Ямаути, Судзуки** (再結晶質炭化珪素材を用いた高溫熱膨脹計・山內俊吉，鈴木弘茂），窯業協會誌，Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 721, 53—60 (япон.; рез. англ.)

В Токийском технологич. ин-те сконструирован высокотемпературный дифференциальный дилатометр (ВДД) (до 1600°), существенные части которого (соединительные и дистанционный стержни) изготовлены из SiC. Между дистанционным стержнем и короткой кварцевой трубкой зажимается испытуемый образец диам. 8, длиной 20 *мм*. Расширение образца через дистанционный стержень передается на циферблатный микрометр, измеряющий удлинение образца. ВДД вводят в криптоловую печь, где поднимают т-ру со скоростью 5° в 1 мин. и по микрометру отсчитывают изменения длины образца. При помощи ВДД получены кривые линейного расширения высокоглиноземистых огнеупоров («дегуссит AL-23», «альфракс B-1» и диаспоровый кирпич), карбофракса, райтекса и огнеупорного сырья: индийского кианита, кварцитов, диаспора и др. С. Глебов

1550. **Синхронизация температуры на фотоэлектрических и потенциометрических кривых регистрирующего прибора. Гордон, Кемпбелл** (Synchronizing and reference marking of photoelectric and potentiometric recorder curves. Gordon Saul, Campbell Clement), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 11. 372—374 (англ.)

При проведении дифференциального термич. анализа в-в необходимо измерять и записывать т-ры печи, инертного в-ва и исследуемого в-ва и вычерчивать кривую дифференциальной т-ры (ДТ). Если запись осуществляется на регистрирующем приборе, барабан которого ведет отсчет времени, и если изменение т-ры печи или инертного в-ва происходит по прямолинейному закону, то т-ра инертного в-ва может быть определена по времени на кривой ДТ. Если режим нагревания отклоняется от прямолинейного, т-ру в любой момент времени приходится получать при помощи независимого измерения, в связи с чем необходимо применять дополнительный регистрирующий прибор. Возникает необходимость синхронизировать между собой записи двух приборов с нанесением достаточного кол-ва отметок т-ры. Описаны принцип работы, схемы и аппаратура, при помощи которых достигается соответствие между записями двух регистрирующих приборов и нанесение отметок т-ры через одноминутные интервалы. Дан пример дифференциального термич. анализа $KClO_4$. Метод синхронного нанесения отметок на ленты может быть применен для любых опытов, в которых требуется одновременная автоматич. запись и установление соответствия между двумя или более явлениями. Возможны также синхронизация и нанесение отметок через интервалы 1—4 сек. для более скоротечных процессов. В. Злочевский

1551. **Производственное определение пластичности керамических масс. Гулевич** (Provozní určení plastičnosti. Gulevič O.), Stavivo, 1956, **34**, № 6, 215—218 (чеш.; рез. русс., нем.)

Метод определения пластичности, предложенный П. А. Земятченским, и предпосылки получения правильных результатов. Описание прибора. Н. Михайлова

1552. **Простое приспособление для измерения усадки глин. Болдуин** (A simple clay-shrinkage measuring-device. Baldwin L. W.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 3, 202—203 (англ.)

Аппарат состоит из латунного стержня длиной 127 *мм* и диам. 7,9 *мм*, скользящего внутри латунной трубки. На одном конце трубки и на одном конце стержня укреплены шпильки. Посередине стержня нанесена шкала от 0 до 20 с ценой деления 1,5 *мм*. На поверхности трубки вдоль щели длиной 25,4 *мм* и шириной 3,2 *мм* нанесена шкала нониуса от 0 до 10 с ценой деления 1,35 *мм*. При пользовании прибором шкалы устанавливаются на нуль и шпильки втыкаются в образец глины. Усадка глины вызывает скольжение стержня в трубке и шкала показывает изменение длины в процентах с точностью ~0,1%. А. Леснов

1553. **О простом методе определения чувствительности глин к сушке. Липман** (Über einen einfachen Test zur Erkennung der Trockenempfindlichkeit bei Tonen. Lippmann F.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 5, 150—153 (нем.)

Образцы размером 1×3×5 *см* сушились при т-ре 80° на промежуточном дне эксикатора, в нижней части которого находился насыщ. р-р $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (относительная влажность среды 28,5%), а в верхней — сосуд с водой (относительная влажность среды 100%). Отмечается, что, пользуясь таким методом сушки, можно сравнительно просто на небольших образцах определять чувствительность глин к сушке по величине возникающих трещин. Для колич. использования метода рекомендуется подразделять глины по величине суммарной длины трещин, отнесенной к 1 $см^2$ плоскости. П. Беренштейн

1554. **Использование искусственной радиоактивности для испытания строительных материалов без разрушения. Брокар** (Application de la radioactivité artificielle aux essais non destructifs des ma-

tériaux de construction. B r o c a r d J.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955 (1956), № 482—483, 142—148 (франц.)

Во Франции созданы приборы, позволяющие измерять плотность материалов и содержание в них влаги. При определении плотности в качестве источника излучения служит Co^{60}. Испытуемый образец помещается в приборе между источником излучения мощностью 8 *мкюри* и счетчиком Гейгера. Определяя кол-во импульсов, полученных за данный промежуток времени, находят по градуировочной кривой плотность материала. Определение длится ≤5 мин. Разброс результатов не превышает 0,5%. Такие приборы широко применяются на строительстве аэродромов и дорог. Приборы имеют различное конструктивное оформление в зависимости от того, плотность каких изделий требуется измерять. Измерение влажности основано на замедлении быстрых нейтронов атомами водорода воды и подсчете нейтронов с помощью спец. счетчика Гейгера, заполненного BF_3, содержащего B^{10}. Прибор оформлен в виде зонда, погружаемого в испытуемый материал. По показаниям прибора определяют водосодержание материала, пользуясь градуировочной кривой. Измерение длится 2 мин. Точность измерения составляет 2%. И. Смирнова

1555. **Кварцевый песок как побочный продукт при обогащении фосфатной руды из Флориды. К а р п е н т е р** (Glass sand as a by-product from the concentration of Florida phosphate rock. C a r p e n t e r J o s e p h E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 4, 155—156 (англ.)

При обогащении фосфатной руды на каждую *т* фосфата (I) уходит в отвал 1 *т* кварцевого песка (II). Излагаются результаты лабор. опытов по получению II высокого качества (~99,5% SiO_2) из отходов (III). Кварцевые III подвергаются дополнительным операциям флотации с применением спец. реагентов, при которых II очищается от I, частиц глины, ильменита, лимонита и других железосодержащих примесей. Дается подробное описание двух лабор. опытов и приводятся хим. анализы продуктов, получаемых после операций флотации. А. Леонов

1556. **Удаление железа из керамических сырых материалов хлором. III. Влияние добавки углеродсодержащих материалов. С у д з у к и, И т и а и. IV. Удаление железа и титана из сырых материалов хлором, смешанным с окисью углерода. С у д з у к и, Т о м и д з а в а** (鹽素處理による窯業原材料脱鉄精製の研究・第3報・陶磁器原料脱鉄の際の炭素質物添加の効果.第4報・一酸化炭素，鹽素混合ガスによる陶磁器原料中の 鉄および チタンの除去・ 鈴木篁， 落合康男）， 工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 846—848; 1954, **57**, № 1, 29—31 (япон.)

III. Смесь из двух сортов глин, антрацита, древесного угля, нефтяного кокса или пека измельчалась до 200 меш, тщательно перемешивалась. Увлажненный перемешанный порошок брикетировался и высушивался. Брикеты нагревались при 700—900° в струе Cl_2 (2—4 *л/час*) при разной продолжительности времени (~60 мин.). При добавке 2% антрацита от веса глины содержание окислов Fe в исследуемых брикетах уменьшилось от 1 до 0,1—0,2%. Температурный эффект для всех исследуемых т-р при добавке 2% антрацита был почти незначительным. Эффективность удаления Fe была почти одинакова для исследуемых углеродсодержащих материалов; исключение составляет древесный уголь.

IV. Два сорта глин, содержащих (в %): Fe_2O_3 4,02 и 2,46, TiO_2 1,23 и 0,35, соответственно, были сбрикетированы с водой и высушены, затем нагреты в струе смеси CO и Cl_2 (4 *л/час*) в соотношении 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 при 500—900°. 90% Fe_2O_3, содержащегося в глине, было удалено при 800°, в то время как удаление TiO_2 уменьшалось с возрастанием т-ры от 80% при 600° до 70% при 800°. Смесь CO и Cl_2 в соотношении 1 : 1 была наиболее эффективная. Проверялось влияние скорости газовой струи. Сообщение II см. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1951, **54**, 445.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 14149c; 1955, **49**, № 1, 1296 h. Katsuya Inouye

1557. **Глины в Израиле. Б о д е н х е й м е р, Б р а у н ф е л ь д** (Clays in Israel. B o d e n h e i m e r W., B r a u n f e l d A. S.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 32—35 (иврит.)

1558. **Седиментационный объем глин. П е й т, Н о б л, К л у с** (The sedimentation volume of clay. P a t e K., N o b l e W., C l e w s F. H.), Claycraft, 1955, **28**, № 12, 788—790 (англ.)

Для характеристики свойств глин предлагается установить термин «седиментационный объем» (СО), который занимает навеска глины (50 или 20 *г*) после взбалтывания в 100 *мл* воды и осаждения. Операции повторяются, пока СО не станет постоянным. Произведено определение СО для 8 разновидностей английских глин, параллельно с определением их зернового состава, водозатворения, сушильных свойств и объемной усадки. На значение СО слегка влияет т-ра, pH суспензии и вибрация; тонкое измельчение глин увеличивает СО. Установлена корреляция СО с рабочим водосодержанием, влажностью в кожетвердом состоянии, усушкой и с содержанием частиц <0,002 *мм*. М. Карапетьянц

1559. **Флоккуляционный объем глин. В и к л а н д е р, К о у т л е р-А н д е р с о н** (Floc volume of clays. W i k l a n d e r L a m b e r t, K o u t l e r-A n d e r s s o n E l i s a b e t), Acta agric. scand., 1955, **5**, № 2—3, 215—223 (англ.)

Для характеристики минер. состава и величины частиц глин предложено пользоваться флоккуляционным объемом (ФО)— объемом 1 *г* глины после быстрой коагуляции суспензии электролитом; ФО определяют при стандартизованных условиях и выражают в *мл/г*. Описан метод определения ФО и указаны значения ФО для некоторых видов глин и глинистых минералов (нонтронит, бентонит, иллит, вермикулит, галлуазит, каолинит), смесей этих минералов и почв. Наибольший ФО наблюдался у бентонитов (порядка 140—182 *мл/г*), средний — у иллита (30—40 *мл/г*) и наименьший у каолинитовых глин (14—18 *мл/г*). М. Карапетьянц

1560 К. **Физическая химия силикатов (Учеб. пособие для технол. вузов и фак). Изд. 2-е, перераб. и доп. Б о т в и н к и н О. К.** М., Промстройиздат, 1955, 288 стр., илл., 8 р. 10 к.

1561 К. **Производство строительных материалов (Сб. статей и материалов).** Ред. С. П. Ничипоренко. Киев, Госстройиздат УССР, 1955, 111 стр., илл., 4 р. 90 к.

1562 К. **Глины и технология глин. Труды Первой Национальной конференции по глинам и технологии глин [США]. Ред. П а с к, Т е р н е р** (Clays and clay technology. Proceedings of the 1 st National Conference on clays and clay technology. Eds P a s k J o s e p h A., T u r n e r M o r t D. (Bull. Div. Mines Dept Natur. Resources. State Calif., № 169). San Francisco, 1955, 326 pp., 4.50 doll.) (англ.)

См. также: Силикаты 636, 1203, 3364

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Иоффе*

1563. **Молекулярное строение и свойства стекла. С а н д ф о р д** (Glasets finstruktur och egenskaper. S a n d f o r d F o l k e) Kyltekn tidskr., 1956, **15**, № 2, 24—25 (швед.)

Свойства минер. ваты зависят от числа связей, соединяющих тетраэдры SiO_4: в обыкновенной шлаковой вате, число связей нередко ниже 3, в минер. вате из диабаза, качество которой значительно выше, среднее число связей 3,4. К. Герцфельд

1564. **Кристаллитная теория строения стекла. Евстропьев К. С.** В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 9—18
См. РЖХим, 1955, 24254.

1565. **Представления о внутреннем строении силикатных стекол, вытекающие из результатов исследования свойств стекол некоторых простых систем. Демкина Л. И.** В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 107—119
См. также РЖХим, 1955, 2515.

1566. **Термодинамика стабилизации стекол. Дейвис** (The thermodynamics of the stabilization of glasses. Summary of paper read at meetings of the British Society of Rheology. Davies R. O.), Bull. Brit. Soc. Rheol., 1955, № 43, 3—4 (англ.)

Хотя стекло (С) не находится в состоянии термодинамич. равновесия, все же можно говорить о его термодинамич. стабилизации, если принять, что мгновенное состояние С фиксируется не только давлением и т-рой, но также одним или более упорядочивающими параметрами. Подобно тому, как в химии такими параметрами являются «степени взаимодействия», у С простейшим параметром является «фиктивная т-ра» (T), определяющая меру внутреннего состояния С. Когда T равна фактич. т-ре (T), то С находится в состоянии термодинамич. равновесия; когда же этого нет, то образуется такое строение С, которое было бы в состоянии равновесия при т-ре более высокой или более низкой, чем T. Это положение может быть применимо с термодинамич. точки зрения к любому изотропному процессу в С. Высказываются соображения о теоретич. результатах и эксперим. подтверждении для каждого отдельного упорядочивающего параметра в С. С. Иофе

1567. **Разрушаемость водными растворами стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия в зависимости от состояния кремнезема в стекле. Дуброво С. К.** В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 181—184
См. также РЖХим, 1955, 14518.

1568. **Причины старения старинных стекол и проблема их сохранения. Боркевич** (Przyczyny starzenia się szkieł zabytkowych i problem ich zabezpieczenia. Borkiewicz Jerzy), Szkło i ceram., 1956, 7, № 3, 62—65 (польск.)

Старение стекол (витражей, стекол из раскопок) вызывается: 1) поверхностным хим. разложением под действием атмосферных условий, обнаруживаемым по появлению иризации и матовости вследствие накопления на поверхности продуктов гидролиза щелочей и соединений кальция, которые в старинных стеклах содержатся в избыточных количествах; 2) кристаллизацией вследствие изменений внутренней энергии стекол, во многих случаях связанных с закалкой или неудовлетворительным отжигом. Е. Стефановский

1569. **Гидролитическая классификация стекол и методы испытания химической устойчивости. Фогель** (Hydrolytische Klassen des Glases und Prüfverfahren. Vogel J. E.), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 5, 54—56 (нем.)

Методы определения хим. устойчивости отличаются друг от друга способом подготовки пробы, т-рой обработки стекла, продолжительностью обработки, способом определения степени выщелачивания стекла и др. На основе величин выщелачивания, получаемых по каждому из этих методов, производится классификация стекол на 5 гидролитич. классов. Для точной характеристики стекла рекомендуется определять его хим. устойчивость двумя методами — стандартным порошковым и по выщелачиванию поверхности образца.
А. Полинковская

1570. **Единые правила испытания силикатов применительны к стеклоделию. Коцик** (Jednotné zkušební předpisy silikátů, se zřetelem na sklářství. Kocík Jiří), Sklář a keramik, 1956, 6, № 7, 177—179 (чеш.)

1571. **Фонолит — сырье для стекольной промышленности. Пацак** (Znělec — surovina sklářského průmyslu. Pacák Oldřich), Vesmír, 1956, 35, № 6, 192—193 (чеш.)

Применение фонолита в произ-ве тарного и листового стекла. Ввод его в шихту дает возможность получать глиноземистое стекло с повышенным сопротивлением разрыву и пониженной коррозией огнеупора, а также дает значительную экономию в произ-ве. Е. Стефановский

1572. **К определению влажности песка. Прищеп Л. Г.,** Строит. пром-сть, 1956, № 3, 31

Предложен следующий способ определения влажности почв, песка и других материалов: ртутным термометром замеряют т-ру песка (T_0), затем шарик термометра нагревают до т-ры $T_0 + T_{прев}$ ($T_{прев} = 10—15°$) и погружают в песок. Секундомером замеряют время охлаждения термометра от т-ры $T_0 + T_{прев}$ до т-ры $T_0 + T_{прев}/2$. Определение влажности производят с помощью кривой зависимости времени снижения показаний термометра с $T_0 + T_{прев}$ до $T_0 + T_{прев}/2$, построенной для каждого термометра по эталонным образцам песка с известной влажностью. Т. Ряховская

1573. **Метод титрования для анализа стекольной шихты. Смрчек** (Titrační metoda k rozboru sklářského kmene. Smrček Ant.), Sklář a keramik, 1956, 6, № 7, 161—162 (чеш.)

Ускоренный метод заключается в титровании соды+ +поташа 1 н. HCl, добавлении избытка 1 н. HCl, кипячении для растворения доломита или известняка и последующем титровании 1 н. NaOH. Берется навеска 10 *г*; титрование производится на метилоранж. Точность определений лежит в пределах ±0,1%. Е. Стефановский

1574. **Цветное стекло. Груик** (The story of stained glass. Gruenke Bernard O.), Sci. Counselor, 1956, 19, № 1, 18, 31 (англ.)

Кратко описано произ-во обычного цветного стекла. Сочетание большого кол-ва маленьких ярко окрашенных кусочков стекла позволяет использовать его как декоративно-строительный материал. А. Бережной

1575. **Спаивание стеклянным припоем. Долтон** (Solder glass sealing. Dalton Robert H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 3, 109—112 (англ.)

Легкоплавкие составы для спаивания обычных стекол должны обладать такой вязкостью и т-рой размягчения, чтобы ими можно было спаивать при т-рах, близких к т-ре отжига спаиваемых стекол. При запаивании вакуумной аппаратуры важно, чтобы указанные стекла быстро затвердевали. Коэфф. расширения спаиваемых стекол и стекла, применяемого для спаивания, должны быть возможно более близкими (желательно, чтобы различие не превышало $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ *град*$^{-1}$). Хим. устойчивость стекол для спаивания обычно невелика, однако для многих случаев достаточно, чтобы они не изменялись под действием атмосферы. Исследованы стекла системы $PbO—B_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$. Введение ZnO уменьшает т-ру размягчения, но увеличивает способность к кристаллизации. Стекла для спаивания наносятся на поверхность в виде порошка, замешанного на органич. связке или наплавляются в процессе изготовления детали. Ю. Шмидт

1576. **Стекло «симакс». Вольф** (Simax. Volf Miloš B.), Sklář a keramik, 1956, 6, № 5, 105—106 (чеш.)

Стекло, обладающее высокой термич. стойкостью (до 350 ±20°), содержит максим. кол-во кремнезема, окись бора как плавень и незначительное кол-во глинозема как средство против расстеклования.
Е. Стефановский

1577. Опыты по спеканию сапфировых шариков. **Нейвиас** (Sintering experiments on sapphire spheres. **Navias Louis**), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 4, 141—145 (англ.)

Описаны опыты по спеканию шариков диам. ~1 *мм* из монокристаллич. корунда. Шарики нагревались в атмосфере водорода или в вакууме и между ними образовались переходные спаи в виде мостиков или линз. Аналогичные опыты проводились ранее с шариками меньших размеров (50—200 μ), но при нагревании выше 2000° не происходило спекания. Автор указывает, что результаты спекания корундовых шариков находятся в соответствии с представлениями о спекании как процессе вязкого течения в результате действия сил поверхностного натяжения. Н. Павлушкин

1578. Влияние нагрева с последующей парафиновой обработкой на химическую устойчивость стекла. **Дертев Н. К., Глебова Т. В.**, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1955, **11**, № 3, 27—29

Исследовано влияние термич. и последующей парафиновой обработок стекла на его поверхностную хим. устойчивость (ПХУ). Для определения ПХУ применялся йодэозиновый способ Милиуса. Отмечается, что нагревание листового стекла при 250° с последующей парафиновой обработкой повышает его ПХУ. Парафиновая защита рекомендуется для практич. применения с целью повышения ПХУ аппаратных стекол. Г. Матвеев

1579. Армированное волнистое стекло.—(El vidrio Ondulado Armado.—), Bol. inform. Sindic. sonstr. vidrio y ceram., 1956, **15**, № 156, 35—37 (исп.)

Армированное металлич. проволокой волнистое стекло характеризуется следующими основными показателями: длина 131 *см*, ширина 92 *см*, толщина 6 *мм*, вес листа 23 *кг*, вес 1 $м^2$ 20 *кг*; лист 131×92 *см*, положенный на 2 опоры, при расстоянии между ними 120 *см* выдерживает нагрузку в 370 *кг*; светопропускаемость составляет 80—100% светопропускаемости неармированного листового стекла. Указаны области применения армированного стекла. С. Иофе

1580. Применение жидкого стекла в качестве клея. **Тихоцкий** (Zastosowanie szkła wodnego jako kleju. **Cichocki Janusz**), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 6, 219—220 (польск.)

Для приготовления клея пригодны р-ры жидкого стекла с модулем от 2,0 до 4,0 и вязкостью 1—10 *пуаз*. При более низком модуле они имеют чрезмерную конц-ию Na_2O и малую прочность. Клеящая способность сохраняется при достаточной влажности воздуха (от 10%) и теряется при нагревании до 360°. При более высоких модулях клеи быстрее сохнут. При изготовлении клея вводятся добавки — карбоксиметилцеллюлоза, глина, мыло и др. При низком модуле клей разрушающе действует на окраску склеиваемых предметов.
Е. Стефановский

1581. Стекольная промышленность в Бельгии. **Пштынг** (Przemysl szklarski w Belgii. **Psztyng E.**), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7-8, 229—231 (польск.)

1582. Завод зеркального стекла.—(Gigantic plate plant shaping up.—), Amer. Glass Rev., 1956, **76**, № 1, 12 (англ.)

Сообщается о строительстве в США модернизированного з-да по произ-ву полированного стекла. З-д будет иметь двойную шлифовальную и полировальную линию и занимать в длину >1200 *м*. Длина отжигательного лера составит 183 *м*, высота дымовой трубы ванной печи 85 *м*. А. Бережной

1583. Производство стекла. **Жордану** (Indústria de vidro. **Giordano Silvio**), Rev. brasil. quím., 1956, **41**, № 241, 25—36 (порт.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. Степанова

1584. Применение графитовых форм в производстве изделий способом выдувания. **Афанасьев А. Н., Потоцкая Г. В., Шатохин И. С.**, Стекло и керамика, 1956, № 5, 28—29

При выпуске небольших партий стеклоизделий изготовление чугунных форм для выдувания удорожает изделия. Предлагается применять графитовые формы (ГФ) За год работы в ГФ для выдувания отводов к стеклянным трубам было изготовлено 8000 изделий, причем размеры ГФ не изменились. ГФ имеют ряд преимуществ перед деревянными и чугунными: благодаря высокой теплопроводности они не перегреваются и позволяют работать на ускоренном режиме, не требуют смазки, обеспечивают высокое качество поверхности, малый коэфф. трения облегчает труд мастера-выдувальщика, изготовление ГФ во много раз дешевле, чем чугунной. И. Захаров

1585. Нужны ли противосвильные карманы в ванных печах? **Мельвиленко Д. Т., Продайвода Н. Е.**, Стекло и керамика, 1956, № 5, 25

Карманы Питсбурга, предназначенные для улавливания загрязненного и засвиленного стекла, ухудшают его качество. Объясняется это тем, что поверхность стен кармана является более развитой по сравнению с прямым участком стены бассейна печи без кармана, что вызывает значительно бо́льшие потери тепла стекломассой через стены кармана, а следовательно, и усиление ее конвекционных потоков, вызывающих сильное разъедание стен, вследствие чего стекломасса в кармане насыщается свилью, уносимой в бассейн печи обратными нижними потоками. А. Бережной

1586. Исследование поверхностных потоков стекломассы в ванной печи при помощи меченых атомов. **Дубровский** (Badanie powierzchniowych strumieni masy szklanej w piecu wannowym za pomoca atomów znaczonych. **Dubrowski W. A.**), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7-8, 203—205 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 55229.

1587. Какой должна быть стекловаренная печь? **Суворов** (Jaka powinna być wanna szklarska. **Suworow N. J.**), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 6, 171—174 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 58842.

1588. Влияние дымовых газов на поведение фарфоровых глазурей при плавлении. **Леман, Колькмейер** (Der Einfluß von Rauchgasen auf das Schmelzverhalten von Porzellanglasuren. **Lehmann Hans, Kolkmeier Helmut**), Tonind.-Ztg, 1956, **80**, № 5—6, 69—76 (нем.)

Изучалось влияние дымовых газов и других факторов, тесно связанных с газовой атмосферой, на поведение фарфоровых глазурей при спекании. Установлено, что углекислота, N_2 и водяные пары, а также органич. примеси в фарфоровой массе и глазури в кол-ве до 6% неблагоприятно действуют на фарфоровые глазури. CO в большой конц-ии приводит к образованию пузырей, которые лопаются, оставляя после себя посечки. Возникновение пузырей обусловлено сгоранием C во время процесса плавления глазури, причем воздух, доставляющий необходимый для горения кислород, способен проникать в расплавленную глазурь. C, образующийся при разложении CO на C и CO_2, отлагается в большом кол-ве в глазури тогда, когда она начинает плавиться. Поэтому при обжиге фарфора, особенно в период начала спекания глазури, рекомендуется избегать восстановительной атмосферы. Примесь 0,5% $CaSO_4$ в глазури вызывает посечки, возникающие благодаря тому, что освобождающийся при диссоциации

SO_3 приводит к образованию пузырей, которые затем лопаются. SO_2 при всех т-рах, вплоть до начала плавления, неблагоприятно действует на поведение фарфоровых глазурей. После разлива глазури SO_2, имеющийся в газовой атмосфере печи, не оказывает более отрицательного влияния. В сырых глазурованных изделиях химически связанная вода, которая испаряется частично только во время плавления глазури, является причиной образования ряби и посечек. Вредное влияние карбида кремния на процесс спекания фарфоровых глазурей объясняется взаимодействием его с плавящейся глазурью и сгоранием возникающего при этом С. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58848.
А. Бережной

1589. **Глазурование изделий из туфа. Манвелян, Погосян, Тер-Карапетян** (Szkliwienie wyrobów z tufów. Manwielan M. G., Pogosjan R. P., Ter-Karapetjan S. A.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7-8, 218 (польск.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 40308.

1590. **Измерения поверхностного блеска покрытий керамических материалов. Нимеров, Хаммонд, Ричмонд, Крандалл** (Specular-gloss measurement of ceramic materials. Nimeroff I., Hammond III H. K., Richmond J. S., Crandall J. R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 3, 103—109 (англ.)
Описан метод качеств. анализа покрытий керамич. материалов путем измерения поверхностного блеска для различных видов покрытий, в частности фарфоровых эмалей. Указаны факторы, определяющие шкалы и единицы значений «блескости». Даны сравнения некоторых типов приборов (глоссметров) для измерений блеска, построенных как на оптич., так и на фотоэлектрич. принципах. Приведены схемы и характеристики ряда глоссметров.
А. Леонов

1591. **Об исследовании по вопросу распыливания стекловидной эмали. I. Такеи, Нагасака, Танака** (On the studies of glass enamel spraying. I. Takei Takeshi, Nagasaka Hideo, Tanaka Yukitomo), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, **29**, № 5-6, 292—296 (япон.)
Описаны способ распыливания эмали и конструкция аппарата, применяемого для этой цели.
В. Баландина

1592. **О появлении пыли щелочных хроматов на эмалированных изделиях. Ерохин** (За появата на прах от алкални хромати върху емайлирани изделия. Ерохин А.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 3, 20—21 (болг.)
Красящее в-во зеленого цвета можно получить из бихромата K с NH_4Cl при 1400°. Полученная двуокись Cr имеет стабильную структуру, хороший цвет и качество. Недостаток этого метода — высокая т-ра р-ции. Пигмент, полученный при 750—850°, внешне хорош, но чувствителен к щелочам эмалевого стекла и дает желтый цвет. Этот недостаток устраняется добавлением до 0,05% двуокиси Ti в эмалевую массу или введением некоторых к-т (HCl, CH_3COOH и др.). Попытки получить бесщелочную эмаль успеха не имели.
В. Рыжиков

1593. **Туннельная или роликовая печи. Герстель** (Tunnel- oder Rollenofen? Gerstel G.), Glas-Email-Keramo-Technik., 1954, **5**, № 2, 48—49 (нем.; рез. англ., франц.)
Для обжига спец. изделий, приготовляемых в малых сериях, рационально иметь муфельную печь. Чтобы разрешить все встречающиеся в эмалевой пром-сти проблемы обжига, создана роликовая печь. Рентабельность их по сравнению с туннельными печами нуждается в дальнейшем изучении. Печь представляет собой горизонтальный канал прямоугольного сечения длиной 20 *м* и сечением 1×0,5 *м*. Обжиг осуществляется газом или электричеством (возможен и комбинированный нагрев). В печи по движущимся роликам из огнеупорной стали перемещаются решетки, нагруженные равномерно обжигаемыми изделиями.
Н. Фельдман

1594. **Увеличение производительности ванных стекловаренных печей. Попеску** (Mărirea indicelui de utilizare a cuptoarelor vană, pentru topirea sticlei. Popescu N.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 4, 169—173 (рум.; рез. русс., нем.)
Рассматриваются возможности повышения производительности ванных печей путем введения процесса варки стекла при более высоких т-рах и применения для футеровки печей высококачественных огнеупорных материалов.
Е. Штейн

1595 Д. **Опыт синтеза химически и термически устойчивых стекол и изучение их свойств. Вильдфлуш Р. Т.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорус. политехн. ин-т, Минск, 1956

1596 П. **Фторогерманиевое стекло. Сунь Гуань-хань** (Fluogermanate glass. Sun Kuan-Han) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 511764, 12.04.55
Патентуется способ изготовления оптич. стекла следующего состава (в вес. %): GeO_2 38—70, TiO_2 15 и 15 NaF или KF.
А. Бережной

1597 П. **Способ изменения отражающей способности прозрачных предметов, в особенности оптических стекол. Гефкен** (Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens durchsichtiger Gegenstände, insbesondere optischer Gläser. Geffcken Walter) [Jenaer Glaswerk Schott und Gen.]. Пат. ФРГ 924343, 28.02.55 [Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 4, P17 (нем.)]
Для получения на поверхности стекол тонких, прозрачных устойчивых пленок применяются газообразные в-ва, разлагающиеся в присутствии водяного пара с образованием гидрата окиси. Водяной пар и взаимодействующий с ним газ направляются на стекло при помощи сопел, причем струя газа до ее соприкосновения с водяным паром защищена слоем сухого воздуха.
С. Иофе

1598 П. **Метод окрашивания стекла** (Method for staining glass, stained glass article and glass staining composition) [Verd-a-Ray Processing Co.]. Англ. пат. 720979, 29.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 200 (англ.)]
Стекло покрывается жидкой суспензией, содержащей соли Cu, Ag и Zn, и затем нагревается до 425—600°. Кол-во солей в суспензии в расчете на металлы (в %): Cu 15—90, Ag $\geq$ 0,875 и Zn $\geq$ 1,7. Суспензия должна содержать также 1,4—115,0% Cl по отношению к весу металлов.
Н. Павлушкин

1599 П. **Метод производства гнутого многослойного стекла. Аткесон, Голайтли** (Method of producing bent laminated glass sheets. Atkeson Florian V., Golightly James S.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2725320, 29.11.55
Пульверизатором на лист стекла наносится сплошным слоем суспензия тонкомолотого огнеупорного материала, оптически одинакового с наносимым последующим слоем термопластичного материала, который затем покрывается также листом стекла.
С. Туманов

1600 П. **Усовершенствование производства стеклянных тканей** (Perfectionnements apportés à la fabrication des tissus de verre.) [Glass Fabrics Ltd]. Франц. пат. 1099755, 9.09.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 20 (франц.)]

Предметом изобретения является способ получения тканей из некрученых прядей, в которых непрерывные стеклянные волокна расположены параллельно друг другу (напр., 88 волокон в каждой пряди). Эти пряди могут применяться как для утка, так и для основы. Полученные из них ткани отличаются большой прочностью на растяжение и могут пропитываться синтетич. смолами для получения армированных стеклопластиков. С. Иофе

1601 П. **Применение стеклянных волокон, нитей и тканей для заготовки строительных деталей.** Бертье (Utilisation des fibres, fils et tissus de verre dans les pièces prèfabriquées. Berthier R. M.). Франц. пат. 1100944, 26.07.55 [Verres et réfract, 1956, **10**, № 1, 25 (франц.)]

В целях увеличения прочности на разрыв гипсовых строительных деталей вводят в порошок или замеску из гипса 0,1—2% по весу нарезанное стеклянное волокно длиной ~1 *см*. Для этой цели можно также применять стеклянные нити и редкие ткани, которые располагают в направлении, соответствующем наибольшим растягивающим усилиям. При этом рекомендуют изготовлять формы для гипсовых деталей из эластичных материалов (резина, винипласт и др.). Наилучшие результаты получаются с незамасленными стеклонитями. Вместо гипса можно применять гидравлич. кислые вяжущие материалы. С. Иофе

1602 П. **Спаи металла со стеклом для электрических разрядников.** Кац (Metall-Glas-Verschmelzung für elektrische Entladungsgefäße od dgl. Katz Helmut) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 924819, 10.03.55 [Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 4, P17 (нем.)]

Герметичные для вакуума стеклянные спаи для электрич. разрядников или т. п. приборов, в особенности покрытия из стекла на железо-никель-кобальтовые сплавы или другие металлы, наносятся посредством тонкого промежуточного слоя из Mo. Г. Масленникова

См. также: 327

Керамика

Редакторы *П. П. Будников, С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

1603. **Влияние минерализаторов на механические, термические и диэлектрические свойства фарфора.** Будников П. П. (Einfluß von Mineralisatoren auf die mechanischen, thermischen und dielektrischen Eigenschaften von Porzellan. Budnikow P. P.), Silikattechnik, 1956, **7**, № 4, 147—148 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 48740.

1604. **Диэлектрические потери и измерения диэлектрической проницаемости в керамических материалах.** Гулевич (Dielektrické ztráty a měření dielektrické konstanty u keramických hmot. Gulevič Oleg), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 11, 256—257 (чеш.)

Описан метод измерения тангенса угла потерь и диэлектрич. проницаемости для керамич. материалов при помощи моста сопротивления. Д. Шапиро

1605. **Диэлектрические свойства керамических материалов из титаната бария.** Менар, Эро (Propriétés diélectriques des céramiques au titanate de baryum. Mesnard G., Eyraud L.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, suppl., A 62—A77 (франц.)

1606. **Керамические магниты и их практическое значение.** Нентвиг (Keramische Magnete und ihre praktische Bedeutung. Nentwig Kurt), Feinwerktechnik, 1955, 59, № 5, 160—162 (нем.)

Приведены основные параметры современных керамич. постоянных магнитов. Основной недостаток: в 10 раз большая зависимость индукции от т-ры по сравнению с обычными постоянными магнитами. Технич. применения: многополюсные магниты, магниты с большим поперечным сечением, магниты измерительных приборов, электронных приборов, динамомашин, муфт сцепления. А. Воробьев

1607. **Магнитные ферриты с перминваровой петлей.** Корнецкий, Бракман, Фрей (Magnetische Ferrite mit Perminvarschleife. Kornetzki M., Brackmann J., Frey J.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 17, 482 (нем.)

Добавка незначительного кол-ва окисей Mn и Co к Ni и Ni-Zn-ферритам приводит к образованию у последних свойств перминваров. Особенно «перетянута» петля, если обжигом достигнуто наличие двух сортов кристаллов: мелких и крупных. При медленном охлаждении в магнитном поле свойства перминваров исчезают и материал имеет прямоугольную петлю. А. Воробьев

1608. **Полупроводниковый электротермометр.** Лобанов Н., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 3, 29

Описана схема установки дистанционного электротермометра, сконструированного на базе полупроводников. Указанный прибор со шкалой, отградуированный для контроля т-ры глиняного бруса, закреплен у рабочего места заливщицы, которая получает возможность постоянно регулировать пароувлажнение бруса по точно заданной т-ре. Д. Шапиро

1609. **Высокопустотный кирпич.** Шульц (Hochlochziegel. Schulz Erich), Silikattechnik, 1956, **7**, № 3, 118—120 (нем.)

В связи с необходимостью освоить выпуск пустотелого кирпича размером 240×115×113 *мм* и 240×175×113 *мм* с об. в. 1,2; 1,4; 1,6 *г/см*^{3} рассматриваются особенности его изготовления: условия подготовки массы, формовки изделий, сушки и обжига сырца. Для мундштуков рекомендуются хромированные керны. П. Беренштейн

1610. **Совмещение сушки и помола глины в одном агрегате.** Дибров Г., Люкумович Л., Чистова Е., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 5, 29—30

Описывается реконструкция сушильного барабана (Б), выполненная на Ростовском кирпичном з-де. Внутренние ячейки и обечайки Б были удалены и взамен их вмонтированы две цепные зоны и две ковшовые лопастные зоны. В ковшово-лопастных зонах происходит беспрерывное пересыпание глины (Г) и ее равномерное распределение по всему сечению Б, что обеспечивает более интенсивное омывание частиц Г горячими газами и более быструю ее подсушку. В цепных зонах, помимо подсушки Г теплом, аккумулированным цепями, происходит также ее частичное измельчение, что позволяет уменьшить кол-во Г, подвергаемое помолу в дезинтеграторах. Производительность Б по кол-ву испаренной влаги возросла на 15—20% при одновременном уменьшении т-ры входящих газов. Е. Штейн

1611. **Мокрая и сухая подготовка глин.** Суховский (Nasse oder trockene Aufbereitung? Suchowski K.), Tonind.-Ztg., 1956, **80**, № 7-8, 120—121 (нем.)

Приводится сравнительная характеристика «мокрого» и «сухого» способов приготовления глинистых масс, описание машин, с помощью которых осуществляется эта подготовка. Особое внимание уделяется использованию мельниц ударного действия (напр., мельницы Новоротор). Отмечается, что применение мельниц этой конструкции обеспечивает удовлетворительную и экономически рентабельную сухую подготовку некоторых сортов глин (сухих тощих глин). Рекомендуется также

на основе использования новых мельниц проведение комбинированной подготовки глинистых масс.

Г. Матвеев

1612. **Сушка строительной керамики. Куатрекасас-Аруми** (Temas de cerámica de la construcción. La operación de secado. Cuatrecasas Arumi Luis), Bol. inform. Sindic. constr., vidrio y ceram., 1956, **15**, № 155, 21—24 (исп.)

Рассмотрено использование естественной и искусств. сушки изделий строительной керамики. Для организации рациональной искусств. сушки необходимо предварительное построение кривой сушки в координатах усадка — время по опытному образцу керамич. изделия; усадку в ходе сушки удобно определять при помощи «ретрактометра». Приведено сравнение достоинств и недостатков камерных и туннельных сушил для сушки строительной керамики.

С. Глебов

1613. **Устранение дефектов при обжиге кирпича и черепицы. Заика И.,** Сельское стр-во, 1956, № 4, 12—13; (Усунення дефектів при випалюванні цегли і черепиці. Заіка І.), Сільське будівництво, 1956, № 4, 12—13 (укр.)

Рассмотрены причины появления основных дефектов в кирпичном и черепичном сырце при их обжиге. Наиболее вероятным периодом трещинообразования в сырце является подсушка (окур). Нагрев в этот период должен идти медленно, по 5—10 *град/час*. Особенно опасна т-ра в 50° при отсутствии достаточного удаления влаги из сырца (запаривание). Прогрев от 100 до 500° можно вести с произвольной скоростью. Однако в изделиях из некоторых черепичных глин при нагревании от 500 до 600° происходит уменьшение в объеме, что приводит к трещинообразованию. Скорость нагревания в этом случае рекомендуется для этого интервала т-р 10—20 *град/час*. Длительность выдержки при 900—1000° определяет собой качество кирпича — при неравномерной т-ре в печи и недостаточно длительном обжиге получается недожог.

Э. Эршлер

1614. **Критические замечания по дувановскому методу обжига кирпича в кольцевой печи. Швиринг** (Das Brennverfahren im Ringofen in der sowjetischen Ziegelindustrie früher und heute. Kritische Stellungnahme zu der sogenannten Duwanow-Methode. Schwiering H.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 12, 434—436 (нем).

Оспариваются основные положения скоростного обжига по методу П. А. Дуванова. Высказывается мнение, что наиболее рациональными мероприятиями, повышающими производительность кольцевой печи, являются усиленная тяга при плотной садке и расширенная зона обжига (при достаточной длине обжигательного канала).

И. Мушлин

1615. **Обжиг кирпича в кольцевых и зигзагообразных печах. Бродде** (Wirtschaftliche Feuerführung in Ring- und Zickzacköfen der Ziegelindustrie. Brodde Bernhard), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 17, 674—675 (нем.)

Кратко описываются режимы обжига некоторых керамич. изделий и приводятся соответствующие температурные кривые. См. также РЖХим, 1954, 50388.

Н. Фельдман

1616. **Опыт по обжигу коксовым газом. Рейкен** (Erfahrungen beim Brennen mit Reingas. Rijken), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 7, 245—247 (нем.)

1617. **Пути рационализации производства изделий грубой керамики. Кремер** (Wege zur Rationalisierung in der grobkeramischen Industrie, dargestellt an einem Beispiel der Steinzeugröhrenfabrikation. Cremer G.), Ber. Dtsch. keram. Ges. 1955, **32**, № 12, 365—368 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 69157.

1618. **Современные усовершенствования в кирпичном производстве. Алхопуро** (Tiiliteollisuuden viimeaikaisesta kehityksestä. Alhopuro Matti), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 6, 171—175 (фин.; рез. англ.)

До второй мировой войны преобладало произ-во полнотелого кирпича (ПК); толщина стен равнялась 60,8 *см*. Сейчас дырчатый кирпич (ДК) вытесняет ПК. Об. вес ДК на $^1/_3$ меньше ПК. Стены, выложенные из ДК на 25% тоньше и на 45% легче стены из ПК. Потери тепла в стенах из ДК на 15% меньше по сравнению со стеной из ПК. Намечается и другой путь развития произ-ва кирпича — увеличение размеров его в целях уменьшения стоимости строительства. Выстроены здания из кирпичей размером 30×27,5×18,75 *см*.

П. Зильберфарб

1619. **Изготовление архитектурно-художественных керамических изделий способом вибрационного прессования. Визир, Оболончик** (Przygotowanie elementów ceramicznych o kształcie złożonym metodą wibrowania. Wizir W. A., Obołonczik W. A.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7-8, 215—217 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 12198.

1620. **Возврат глиняной стружки в ленточные черепичные прессы. Рейх** (Schnitzelrückführung an Strangdachziegelpressen. Reich Arno), Silikattechnik, 1955, **6**, № 11, 494 (нем.)

Рассматриваются методы возврата отходов глиняной стружки с целью использования их в произ-ве. Приведена схема механизированного возврата глиняной стружки в черепичный пресс.

П. Беренштейн

1621. **Черепица. Проект норм от октября 1955 г. DIN 456.**—(Dachziegel. Preßdachziegel und Strangdachziegel. Norm — Entwurf Oktober 1955. DIN 456.—), Tonind.-Ztg, 1956, **80**, № 1-2, 18—22 (нем.)

См. РЖХим., 1955, 47790.

1622. **Печь непрерывного действия для небольших масштабов производства. Люка** (Un four à feu continu pour petites productions. Lucas J.), Terre cuite, 1953, № 26, 6—12 (франц.)

Описана конструкция и теплотехнич. характеристики небольшой кольцевой печи производительностью 10—15 *т* в сутки. Стоимость печи ∼7 млн. французских франков (в ценах 1952 г.). Основные характеристики печи: расстояние между осями люфтов 1,06 *м*, всего люфтов 156 (по 3 в ряду), общая длина канала 52,8 *м*, сечение 3,57 *м*^{2} (ширина 2 *м*, высота до свода 2 *м*), кол-во камер 12; общие габариты печи 29,4×8×2×2,72 *м*; необходимая площадь для печи, с учетом прохода вокруг нее шириной 3 *м*—34,5×14,5 *м*. Тяга осуществляется вентилятором через систему переносных металлич. труб, присоединяемых к каналам, расположенным в боковых стенах. Печь снабжена рекуперацией, которая устроена как и вытяжная система, но канал расположен посередине печи. По прошествии 1 года работы печи параметры работы были следующими: скорость огня 5,65 *м* в сутки, производительность 11,5 *т* в сутки, потребление условного топлива 50 *кг/т* плотность садки 570 *кг/м*^{3}, средняя т-ра обжига 1000°.

В. Злочевский

1623. **Изучение литья из шликеров. VII. Литье шамотных масс. Сираки, Катасэ.** (泥漿鑄込みの研究. シヤモット素地の鑄込み. 第7報. 素木洋一, 片瀨傳治), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, **63**, № 717, 728—737 (Япон., рез. англ.)

В Токийском технологич. ин-те было исследовано 192 литейных шликера, изготовленных из масс, содержащих 70% шамота и 30% каолинитовой глины. В качестве электролитов использовали NaOH и смесь NaOH и HCl. Для шликеров были определены вязкость, усад-

ка, прочность черепка и pH как для свежеприготовленного шликера, так и после выдержки в течение 48 и 168 час. Установлено, что не существует корреляции между pH, временем извлечения из формы и вязкостью шликера. Обнаружена четкая зависимость между литейной способностью и коэфф. тиксотропии. Обожженные образцы, отлитые из шликера с малой вязкостью и высокой тиксотропностью и представляющие собой плотно упакованную смесь шамота и глины, характеризуются высокой прочностью, низкими газопроницаемостью и пористостью. Г. Масленникова

1624. **Барит в составе фарфора и фаянса.** Расселл, Валенсия, Эмрих (Barite in ceramic whitewares. Russell Ralston, Jr, Valencia Camilo, Emrich H. W.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 2, 73—82 (англ.)

Были исследованы баритсодержащие керамич. массы следующих составов: глина (Г) — барит (Б), полевой шпат — Г—Б, тальк — Г—Б, волластонит — Г — Б. Содержание Б изменялось в пределах 20—60%. Изучены свойства обожженных материалов: водопоглощение, кажущаяся пористость, усадка, об. и уд. веса, предел прочности при изгибе, термич. расширение, термостойкость, разбухание от увлажнения, окраска, хим. и минер. состав. Рекомендуется применение Б в качестве непластичной составляющей для изготовления керамич. изделий с пониженным содержанием или отсутствием стекловатой фазы в черепке. Полевошпатовый полуфарфор может быть изготовлен с добавкой 30—40% Б и 40—50% Г; массы типа фаянса — с добавкой 30—60% Б и 20—30% Г. Добавка Б к керамич. массам значительно расширяет их интервал спекания. А. Леонов

1625. **Зависимость модуля упругости и коэффициента потерь массы твердого фарфора от влажности и температуры обжига.** Дег (Elastizitätsmodul und Verlustzahl einer Hartporzellanmasse in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Brenntemperatur. Deeg Emil), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 125 (нем.) См. также РЖХим, 1956, 51596.

1626. **Влияние состава полуфарфоровых масс на склонность изделий к цеку.** Копейкин А. А., Федорова Т. Х., Стекло и керамика, 1956, № 5, 13—15

Массы с большим содержанием глинистых материалов (56—60%) характеризуются низким коэфф. расширения (КР) черепка ($5{,}26—4{,}46 \cdot 10^{-6}$). Массы с содержанием 40—45% имели более высокий КР черепка ($5{,}83—6{,}31 \cdot 10^{-6}$). При постоянном содержании глинистых материалов замена кварцевого песка полевым шпатом ведет к уменьшению КР черепка. Снижение глинистых материалов за счет кварца на 2,7,17% ведет к увеличению КР с $5{,}06 \cdot 10^{-6}$ до $6{,}25 \cdot 10^{-6}$. Удобнее такое снижение КР производить за счет полевого шпата, так как введение кварца часто приводит к «холодному треску» изделий. С. Туманов.

1627. **Исследования по улучшению производства полуостеклованных изделий и глазурей [в Израиле].** Шрейнер (The development of a semi-vitreous dinnerware body and glaze. Schreiner P.), Bull. Ceram. Res. Assoc., Israel, 1955, № 8, 47 pp. (англ.)

1628. **Точное измерение вязкости керамических шликеров вискозиметром истечения.** Поспишил (Přesné měřeni viskosity keramických břeček výtokovým viskosimetrem. Pospišil Zdeněk), Sklář a keramik, 1955, 5, № 8, 181—183 (чеш.)

Отмечены недостатки вискозиметра истечения и предложена ф-ла для перевода значений кинематич. вязкости в значения динамич. Значение кинематич. вязкости переводится в динамич. умножением на уд. вес шликера по ф-ле: $\eta = \pi r^4 p / 8Vl \cdot 1/\tau - 1{,}1 sV / 8\pi l \cdot 1/\tau$, где η — вязкость; V — объем вытекшей жидкости; r — диаметр трубки, l — длина трубки, p — давление, с которым жидкость вытекает, s — уд. вес жидкости, τ — время. Как показали эксперим. и расчетные данные с сужением устья капилляра получаются вполне сопоставимые данные. Д. Шапиро

1629. **Основы определения газопроницаемости огнеупорных материалов.** Жагар (Die Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Baustoffen. Žagar Ludwig), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 12, 777—782 (нем.)

Газопроницаемость (Г) огнеупоров может быть рассчитана по ф-ле: $\eta \cdot l / A \cdot Q / (p_l - p_a) \cdot 2p / (p_l + p_a)$, где η — вязкость воздуха в пуазах, l — длина образца (0) в *см*, A — поверхность 0 в *см*², Q — скорость потока воздуха в *см*³ сек$^{-1}$, $(p_l - p_a)$ — потеря давления при прохождении воздуха через 0 в *дн см*$^{-2}$, p — абс. давление воздуха в *дн см*$^{-2}$. Для упрощения расчета отношение $2p / (p_l + p_a)$ может быть принято за 1; искажение значения уд. Г в этом случае $\leqslant +3{,}3\%$. Для выражения величины уд. Г предложена абс. единица измерения *перм*. Пористое в-во имеет Г в 1 *перм*, если 1 *см*³ газа с вязкостью 1 *пуаз* при перепаде давл. 1 *дн см*$^{-1}$ проходит через поперечное сечение 1 *см*² за 1 сек. Для выражения малых величин Г предлагается *мперм* $= 10^{-3}$ *перм*, *μперм* — 10^{-6} *перм* и *наноперм* $= 10^{-9}$ *перм*. Если отношение $Q : (p_l - p_a)$ лежит в пределах 1,0—0,1, то уд. Г должна быть выражена в *нанопермах*. Приводится вывод расчетной ф-лы, схема прибора для определения Г и градуировочные кривые. Уд. Г различных проб магнезита составляет 14,7; 14,6; 34,8; 36,1 *наноперм*; шамота 1,4; 1,3; 2,6; 3,0 *наноперм*, динаса 4,9; 4,3; 6,7; 7,7 *наноперм*. Т. Ряховская

1630. **Огнеупорные материалы для литейной промышленности.** Кобылинский (Materiały ogniotrwałe stosowane w przemyśle odlewniczym. Kobyliński Stanisław,) Przegl. odlewn., 1956, **6**, № 5, 139—146 (польск.)

Польским комитетом стандартизации с 1953 г. издано 17 государственных стандартов на классификацию, свойства и методику испытаний огнеупорных материалов. Кроме того, в ПНР существует 7 внутренних стандартов Министерства черной металлургии на формы и размеры сталеразливочных изделий для нагревательных и других печей. Изложено содержание всех 24 стандартов. Приведены технич. требования к динасовым, полукислым, шамотным, магнезитовым, форстеритовым и доломитовым огнеупорам, а также даны чертежи и размеры нормального и клинового кирпичей и фасонных сталеразливочных изделий (стопорных трубок, пробок, стаканов и др.). С. Глебов

1631. **Служба и износ огнеупоров в коксовых печах.** Таубин Г. Б., Кокс и химия, 1956, № 2, 38—42

При исследовании динаса (Д), прослужившего ~24 года в коксовых печах Днепропетровского з-да, было обнаружено, что Д в сводах концов камер имел трещины и был науглерожен, в средней части он не претерпел существенных изменений; поверхностный слой стенового Д ошлакован, уд. в. ~2,35, содержание Fe_2O_3 достигает ~3%, $Al_2O_3 + TiO_2$ ~5%, огнеупорность снизилась до 1630°. В нижних рядах стен обогревательного простенка остаточный кварц Д перешел в кристобалит, вследствие миграции содержание CaO в поверхностном слое повысилось до 4—4,7%. Д в нижних рядах кладки первых отопительных каналов, соприкасавшийся с угольной шихтой, имел ноздреватую поверхность с прогарами и раковинами и был сильно изношен. Д головок коксовых камер имел зональную структуру и носил следы сильного истирания. Полу-

кислый кирпич пода был сильно изношен, прографичен, местами ошлакован и имел зональную структуру; предел прочности при сжатии снизился с 250 до ~100 *кг/см²*. Д корнюрной зоны местами остеклован, кварц перешел в тридимит и кристобалит; уд. в. 2,30—2,32. Заметных изменений в Д горизонтального канала, в распорном Д обогревательного простенка и в насадочном кирпиче не было обнаружено. Т. Ряховская

1632. Лабораторное исследование железистых зон на динасовом кирпиче коксовых печей. Тёнес (Laboratoriumsmäßige Untersuchung von eisenoxydhaltigen Zonen an Silika-Koksofensteinen. Thoenes H. W.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 9-10, 151—154 (нем.)

Нормальное содержание Fe_2O_3 в динасе составляет ~0,3%. Однако распределение его не всегда равномерно. На участках динасового кирпича с местным скоплением Fe_2O_3 3,2—10,7% возникают пороки в виде железистых пятен, выплавления железа и железистых гнезд, приводящих к снижению его механич. прочности. Местное скопление Fe_2O_3 в динасовом кирпиче приводит также к образованию эвтектич. участков с низкой т-рой плавления. Е. Штейн

1633. Некоторые замечания об огнеупорах для газовых реторт. Оливер, Карр (Some observations on refractories for gas retorts. Oiver H., Carr K.), Refractories J., 1955, **31**, № 11, 588—593, № 12, 652—656, discuss., 658—662 (англ.)

Изучены причины разрушения динасовой огнеупорной футеровки в газовых ретортах в зоне т-р 800—1000°: скалывание при колебаниях т-ры; пропитывание щел. окислами, которые со связкой образуют стекловидную фазу.

Обсуждены причины образования трещин в футеровке, нарушающих герметичность реторт, и способы текущего ремонта реторт. Капитальный ремонт на газовых з-дах Англии производится через 3—5 лет. Приведен хим. состав золы 12 сортов углей, применяемых для произ-ва газа, и важнейшие свойства и хим. состав 7 марок динаса Англии. Уд. вес динаса колеблется в пределах 2,31—2,33, истинная пористость 24,8—30,9%, содержание SiO_2 94—96%. А. Леонов

1634. Повышенные давления прессования — мощный резерв в деле улучшения физико-химических свойств доменного огнеупора. Козинский Н. Ф., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, **17**, 225—228

Изучена зависимость свойств шамотного огнеупора для шахты доменной печи от давления прессования при введении в шихту оконного стекла. Состав шихты (в вес.%): шамота из новорайской глины 80—88, часовъярской глины 10, стекла 2—10; влажность массы 8%. Кубики с ребром 50 *мм* прессовали на гидравлич. прессе при давл. 400, 600, 800, 1000 *кГ/см²*; после сушки образцы обжигали при 1400° с 2-часовой выдержкой. При повышении давления прессования кажущаяся пористость понижается, а об. вес и предел прочности при сжатии повышаются. При давлениях прессования 400, 600, 800, 1000 *кГ/см²* кажущаяся пористость равна соответственно 13,0; 10,6; 9,3; 8,1%; об. вес 2,04; 2,06, 2,08; 2,12 *г/см³*; $\sigma_{сж}$ равен 815; 1000; 1157; 1410 *кГ/см²*. В. Злочевский

1635. Бикерамический муллито-шамотный огнеупорный кирпич для подвесных сводов. Глаголев А. А., Шешминцев А. Н., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 114—118 (рез. казах).

Описан опыт изготовления бикерамич. огнеупорного кирпича, рабочая часть которого (на 40% длины) состоит из смеси отходов муллитового бруса и огнеупорной глины, а остальная — из более дешевого огнеупора (шамота). Оба материала обладают близкими коэфф. термич. расширения. Техника формовки кирпича была следующей: в форму вставляли разделительную пластинку, в один конец засыпали муллитовую, а в другой шамотную массу, после чего разделительную пластинку вынимали и засыпанный слой трамбовали вручную; последующие слои наносили таким же образом. Полученный сырец допрессовывали и обжигали при 1450° с выдержкой 2 часа. В месте стыка трещин не обнаружено. Приведены свойства муллитовой и шамотной части огнеупора, который испытывается в кладке свода отражательной медеплавильной печи. А Леонов

1636. Производство шамотных легковесных изделий с объемным весом 1,0 *г/см³* на Снигиревском огнеупорном заводе. Рабинович М. А., Кривой М. И., Михайлов Н. П., Гурова М. И., Огнеупоры, 1956, № 2, 76—79

Снигиревским огнеупорным з-дом выпускаются легковесные шамотные изделия (ЛШИ) с об. в. 1,0—0,8 *г/см³*. Состав шихты (в об.%): выгорающих добавок 70—88, шамота из латненской глины 4—10, часов-ярской глины 8—22. ЛШИ с об. в. 1 *г/см³* имеют предел прочности при сжатии 33—42 *кг/см²*, дополнительную усадку при 1850° 0,2—0,8%, коэфф. теплопроводности 0,28—0,38 *ккал/час град*. ЛШИ с об. в. 0,80—0,84 *г/см³* имеют предел прочности при сжатии 18—21 *кг/см²*. Частичная замена опилок лигнином (до 50%) повышает предел прочности полуфабриката при сжатии на 15—20%, но при этом продолжительность обжига увеличивается в 1,5—2 раза. Вакуумирование пластичной легковесной массы снижает пористость на 12% и увеличивает механич. прочность на 20%; об. вес. изделий повышается при этом на 0,15—0,20 *г/см³*. Приведена технологич. схема произ-ва. Т. Ряховская

1637. Пути автоматизации производства огнеупорного кирпича по пластическому способу. Беттисон (An approach to automation in stiff mud refractory manufacture. Bettison L. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 2, 71—72 (англ.)

Изложены общие соображения о возможности автоматизации произ-ва огнеупорного шамотного кирпича по пластич. способу произ-ва. Наиболее трудно поддаются автоматизации увлажнение массы и садка изделий на вагонетки туннельных печей. А. Леонов

1638. Изучение использованных огнеупорных материалов из мартеновских печей. II. Микроскопический анализ составляющих минералов, физические и химические свойства использованного динасового кирпича из мартеновской печи. III. О механизме химической эрозии хромомагнезитового кирпича. Ао, Ояма (平炉に使用された耐火物に關する研究．第二報．平炉に使用された珪石煉瓦成分鑛物の定量と物理的化學的性質　クロマグ煉瓦の化學侵蝕機構に關する研究．平炉に使用された耐火物に關する研究．第3報．青武雄，尾山竹滋), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan., 1954, **62**, № 697, 462—465, 1955, **63**, № 716, 629—633 (япон.; рез. англ.)

III. При помощи минералогич. и хим. анализа было изучено действие шлака на хромомагнезитовый кирпич, вынутый из передней стены мартеновской печи после 114 плавок. Было обнаружено зональное строение кирпича (6 зон). В горячую зону из печной атмосферы проникает известь и много окислов железа, которые входят в твердый р-р с хромистой шпинелью, известь образует со связкой кирпича моноклинные пироксены (диопсид). Легкоплавкие силикаты из горячей зоны мигрируют в промежуточную, обогащая ее CaO, MgO и SiO_2. В промежуточной зоне около половины MgO входит в твердый р-р со шпинелью, остальная распределена между периклазом и стеклофазой. Приведен расчетный минералогич. состав кирпича и физ. свойства по зонам. Сообщение I см. РЖХим., 1955, 49578

С. Глебов

1639. Некоторые свойства американских и японских хромитовых огнеупоров. Я м а у т и, С о м и я (アメリカ産，日本産クロム系耐火物の諸性質. 山内俊吉，宗宮重行），窯業協會誌，Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, **64**, № 723, 126—130 (япон.; рез. англ.)

Приводятся хим. состав, физ. свойства, механич. прочность, термич. изменения и объемное расширение исследованных огнеупоров. Описывается процесс отделения от огнеупора зерен хромовой шпинели с помощью плавня $KOH + NaOH + K_2CO_3 + Na_2CO_3$ (6 : 4 : 5 : 5).

М. Степанова

1640. Последние достижения в области прессованных цирконовых огнеупоров для стекольной промышленности. Т о м а с, Н о ф т (Recent developments in bonded zircon refractories for the glass industry. T h o m a s E v e r e t t A., K n a u f t R o b e r t W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 1, 1—5 (англ.)

Кислый характер цирконовых огнеупоров (ЦО) обеспечивает им хорошую стойкость против действия большинства промышленных стекол; растворимость $ZrSiO_4$ в них составляет $\sim$4—5%. За последние годы на некоторых стекольных з-дах США прессованные ЦО с успехом были использованы в качестве донных брусьев, а также для защиты донных шамотных брусьев от разъедания стеклом и в верхнем строении стекловаренных печей (СП) — в пятовых камнях, трех верхних рядах кладки между окнами и в одном (выступающем) ряде кирпичей свода. Цирконовые формованные донные брусья толщиной 300 *мм*, установленные в одной из СП, за 1633 рабочих суток сносились всего на 65—75 *мм*. Шамотные донные брусья на этой печи держались 10,5—14 месяцев. На другой печи выстилка из ЦО поверх шамотных донных брусьев, толщиной 100 *мм*, сработалась всего на 7—9 *мм* за 308 рабочих суток, а шамотные брусья за то же время — на 76—88 *мм*. Столь же хорошие результаты получены от применения ЦО в верхнем строении СП.

С. Глебов

1641. О германской огнеупорной промышленности.—(Some impressions of the German refractories industry.—), Refractories J., 1956, № 1, 2—18 (англ.)

1642. Производство огнеупоров в Бразилии. Б а р з а г и (Refratários J., da atualidade, no Brasil. B a r z a g h i L u c i a n o), Engenharia, miner. e metalurgia, 1956, **23**, № 133, 5—8 (порт.)

Начало произ-ва огнеупоров в Бразилии относится к 1939 г., когда была организована лаборатория керамики в Ин-те технологич. исследований в Сан-Пауло. В 1941 г. в Бразилии было открыто и начало эксплуатироваться месторождение кварца высокого качества для произ-ва динаса, несколько позднее — месторождение магнезита. В 1954 г. в Бразилии на нескольких з-дах изготовлялись динасовые, шамотные, высокоглиноземистые и основные огнеупоры, вследствие чего импорт огнеупоров и огнеупорного сырья с 11 тыс. *т* в 1952 г. упал в 1954 г. до 1,4 тыс. *т*; примерно 1/3 импорта составляют пластичные огнеупорные глины, без которых Бразилия пока не может обойтись. Качество продукции бразильского произ-ва огнеупоров повышается. Так, пористость шамотных изделий за 16 лет (с 1940 до 1954 г.) понизилась с 27,7—35,2 до 17—25%; уд. вес динаса — с 2,42—2,46 до 2,33—2,36; однако, пока оно уступает качеству импортных огнеупоров. В Бразилии имеются крупные залежи магнезитов, бокситов, латеритовых глин с высоким содержанием Al_2O_3, диаспора, кианита, силлиманита и редких земель. Месторождения хромита трудно доступны и качество хромита весьма изменчиво.

С. Глебов

1643. Завод полукислых огнеупоров компании Дербишир (Англия).—(The Derbyshire Silica Firebrick Co. Ltd —), Refractories J., 1955, № 11, 611—618 (англ.)

Описано произ-во полукислых изделий с использованием местных отложений кварцевого песка высокой чистоты, кварцитов, кварцевой гальки и огнеупорных глин. Приведена технологич. схема произ-ва. На з-де применяются пластичный, полусухой способ произ-ва и прессотрамбование полукислых изделий. Изготовляются свыше 15 марок огнеупоров, теплоизоляционных материалов и цементов различного назначения (для газовых реторт, электрич., сталеплавильных, мартеновских, медеплавильных печей, конвертеров и др.), в том числе силлиманитовые огнеупоры, огнеупорные цементы и диатомитовый теплоизоляционный кирпич.

А. Леонов

1644. Опыт работы короткометражной туннельной печи. Ш а л к о в К. А., Огнеупоры, 1956, № 3, 103—107

Изложены результаты опыта работы короткой туннельной печи Боровичского комбината (РЖХим, 1956, 29841), эксплуатируемой с I квартала 1952 г. для обжига широкого ассортимента шамотных изделий полусухого прессования; проектная производительность 30 тыс. *т* в год. Фактич. показатели работы печи в 1954 г. значительно превысили проектные: годовая производительность 60 350 *т*, выход брака 1,3%, недожога 1,4%, расход условного топлива 85,6 *кг/т*, съем годной продукции 506 *кг/м*^{3} печного объема в сутки, время толкания вагонеток 2 часа 5 мин., максим. т-ра обжига 1390—1400°, общая длительность обжига 40 час. Короткая туннельная печь имеет лучшие показатели, чем другие туннельные печи, используемые в произ-ве огнеупоров СССР. Она размещается в печных корпусах действующих з-дов и может быть рекомендована для замены устаревших кольцевых печей.

В. Злочевский

1645. Способ производства карбида кремния. Часть II. Механизм реакции образования карборунда. Т о м о н а р и (カーボランダムの製法について.第2報. SiCの生成機構について. 友成忠雄），電氣化學，Дэнки кагаку, J. Electrochem., Soc., Japan, 1956, **24**, № 1, 27—32 (япон.; рез. англ.)

Исследована возможность протекания различных р-ций между SiO_2 и C. Приведены термодинамич. характеристики возможных р-ций: величины энтропии и энтальпии, константы равновесия и кривые давления паров SiO_2 и C. Наиболее вероятно образование SiC по р-циям: $SiO_{2\,тв} + C_{тв} = SiO_{газ} + CO_{газ}$. $SiO_{газ} + 2C_{тв} = SiC_{тв} + CO_{газ}$. Часть I см. РЖХим, 1956, 65763.

И. Смирнова

1646. Измерение механических свойств при высоких температурах. Применение к некоторым огнеупорным материалам. П у л и н ь е (Mesure des propriétés mécaniques a hautes températures. Application au cas de quelques matériaux réfractaires. P o u l i g n i e r J.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 119—139, discuss. 139 (франц.)

Описана аппаратура и методика определения механич. свойств жаропрочных материалов и керметов при растяжении их (удлинение, предел прочности при растяжении, ползучесть) в зависимости от т-ры. Испытание на растяжение и ползучесть при 800—850° в защитной или, наоборот, в корродирующей среде, применительно к жаропрочным металлам (W или Mo) или сплавам осуществляется на стандартной установке с печью Chevenard RT=5 с размещением испытуемого образца в герметичной, упругой металлич. оболочке, позволяющей подводить защитный газ. Устройство с успехом применялось в лаборатории несколько лет. Разработана методика испытания механич. свойств керметов на изгиб. Образец размером 50×5,5×5,5 *мм* опирается на две цилиндрич. опоры из Al_2O_3 диам. 7,5 *мм*, с пролетом $\sim$40 *мм*; нагрузка образца осуществляется по середине.

При т-рах до 1050° применяется печь с нихромовой нагревательной обмоткой, для т-р до 1450° — печь с нагревательными стержнями из SiC. Для уменьшения разброса результатов (с$\pm$10—15 до $\pm$2—8%) необходимо производить механич. обработку образцов. Прочность материала на изгиб не дает достаточного представления о прочности на растяжение. Для этих испытаний были применены небольшие по размерам образцы с конич. головками. Образцы крепятся в держателях посредством разрезных конич. втулок, выполненных для т-р до 1100° из сплава ONERAL или для т-р до 1500° из Al_2O_3. Испытание образцов на растяжение ведется на любой машине. Нагрев осуществляется в стандартной муфельной печи. Установки такого типа были использованы для определения ползучести при т-рах до 1000° в течение 300 час. и нагрузке образца до 10 *кг/мм²*; разброс в показателях прочности при растяжении составляет $\pm$10—15%. Комбинированное испытание на растяжение или ползучесть при высоких т-рах в нейтр. среде, применительное к весьма хрупким и малопрочным материалам (металлургич. кокс с прочностью 150—200 *г/мм²*), было успешно осуществлено на установках такого же типа. В. Злочевский

1647 К. Оборудование для искусственной сушки черепицы и кирпича. Залан (A tégla és tetöcserép mesterséges szárításának berendezései. Zalán Z. István. Budapest, Mérnöki Továbbképzö Int., 1955 [1956], 150 l., 30 ft.) (венг.)

1648 К. Лабораторные исследования огнеупорных материалов. Юст (Badania laborltoryjne materiałów ogniotrwałych. Just Jan. Stalinogród, Wydawn. Górn-Huth., 1956, 184, 4 nld. s., il., 10.90 zł.) (польск.)

1649 П. Огнеупорные массы — искусственный строительный материал (Process for making hydraulic binding material and refractory bricks) [Administration-Sequestre des Röchling'sche Eisen-und Stalwerke Ges.]. Англ. пат. 692088, 27.05.53

Шлак, получаемый при обессеривании доменного чугуна содой, может полностью или частично заменить портландцемент при изготовлении обычных вяжущих в-в и высокоглиноземистый цемент, получаемый при доменном процессе, при изготовлении огнеупорных мертелей и набивных масс. Материал, обладающий гидравлич. свойствами, получают путем помола. содержащего соду шлака с кварцевым песком. Строительные блоки и другие штучные материалы можно получить из масс, состоящих из гранулированного доменного шлака, песка, золы, опилок или других наполнителей, и цемента или извести, содержащих небольшое кол-во содового шлака. С. Глебов

1650 П. Огнеупорные материалы. (Refractory materials) [The Plessey Co. Ltd]. Австрал. пат. 165433, 13. 10. 55.

Патентуется способ произ-ва сложной массы, основной составной частью которой является дисилицид Mo ($MoSi_2$); добавкой служит огнеупорный материал со сходным коэфф. термич. расширения. Массу прессуют при т-ре и давлении, достаточными для получения связного составного тела. С. Глебов

1651 П. Метод производства хромомагнезитовых огнеупоров. Хейер (Briques ou matiéres réfractaires non-acides et procédé pour leur fabrication. Heuer R. P.). Франц. пат. 1082298, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 978 (франц.)]

Хромовую руду смешивают с MgO и добавляют связку. Из смеси под давлением формуют кирпич, который обжигают или применяют безобжиговым. Состав массы (в %): хром 80—20 (предпочтительно 50—80), MgO 20—80 (предпочтительно 50—20). В. Злочевский

1652 П. Улучшение плавленых огнеупоров. Магри (Perfectionnements aux matières réfractaires fondues. Magri Ralph J., Jr) [Corhart Refractories Co.]. Франц. пат. 1077696, 10.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1202 (франц.)]

Плавленый огнеупор состоит из хромомагнезиальной шпинели. Его состав (%): FeO 1—5, MgO 40—78, Al_2O_3 5—45, Cr_2O_3 5—50. Сумма этих окислов $>$87%; молекулярное отношение FeO+MgO : Al_2O_3+Cr_2O_3 от 2,4 до 10. В. Злочевский

1653 П. Огнеупорный кирпич и метод его получения (Feuerfester Stein und Verfahren zu seiner Herstellung) [Veitscher Magnesitwerke A.-G.]. Австр. пат. 177368, 25.01.54 [Keram. Z., 1956, 8, № 2, 78 (нем.)]

Предложен способ нанесения на огнеупорные изделия (преимущественно безобжиговые основные) с одной или с нескольких сторон слоя мертеля, который, затвердевая, образует с изделием одно целое. Мертель состоит из материалов, способных спекаться при т-рах эксплуатации печи и прочно связывать смежные кирпичи, что обеспечивает получение прочной кладки. При выводке печи мертель размягчается, что способствует выравниванию напряжений, возникающих при тепловом расширении кирпичей. А. Полинковская

См. также: Керамика: строительная 3366; электрокерамика 1265; фарфор 3367

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

1654. К термохимии извести. Швите, Циглер (Beitrag zur Thermochemie des Kalkes. Schwiete H. E., Ziegler G.), Tonind.-Ztg., 1956, 80, № 7—8, 97—100 (нем.)

Методом растворения в 0,1; 0,3; 0,5 и 1 н. HCl (к-та) уточнена величина теплоты декарбонизации х. ч. карбоната кальция, равная при 25° 422 *кал/г* и 900° 391 *кал/г*. Определена также величина теплоты дегидратации некоторых минералов, встречающихся в природном известняке. Теплота дегидратации каолинита равна 186 *кал/г*, монтмориллонита 58,5 *кал/г*, иллита 43,2 *кал/г*. Е. Штейн

1655. Улучшение свойств карбидной извести. Вавржин (Zlepšeme vlastnosti karbidového vápna. Vavřín F.), Stavivo, 1956, 34, № 6, 216—217 (чеш.; рез. русс., нем.)

Карбидная известь, являющаяся заменителем обычной гашеной извести, имеет ряд недостатков (повышенное содержание воды, карбонизация поверхностных слоев и др.), которые могут быть устранены добавкой мергелистого сланца и обжигом при 800°. Желательно также прибавление цемента. Е. Стефановский

1656. Общие сведения об истории и строительных свойствах вяжущих веществ. Гжимек (Ogólne wiadomości o historii i rodzajach budowlanych materiałów wiążących. Grzymek Jerzy), Cement. Wapno. Gips., 1954, 19, № 5, 90—106 (польск.)

Приводятся краткие сведения о видах вяжущих в-в с их классификацией, общие сведения об истории применения вяжущих в-в в строительстве. Подробно рассматриваются перспективы дальнейшего развития произ-ва строительных вяжущих в-в в Польше. С. Кржеминский

1657. Расход тепла в известеобжигательных шахтных печах, работающих на коксе. Эйген (Der Wärmeverbrauch des koksbeheizten Kalkschachtofens. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 3, 97—103 (нем.; рез. англ., франц.)

Тепло при обжиге извести (И) в шахтных печах расходуется в зонах обжига и охлаждения (главная систе-

ма) и в зоне подогрева (побочная система). Предложена ф-ла для определения расхода тепла в *ккал* на *кг* И, обжигаемой в шахтных печах, отапливаемых коксом: X *ккал* $= G + mZ$, где G — основной расход тепла; Z — потери тепла через футеровку в главной системе и с отходящими газами; m — коэфф., равный 1,49 при коэфф. недостатка воздуха (КНВ), равном 1,0, и 2,0 при КНВ = 0,85 (для И с содержанием 93% активной CaO). Расход тепла на *кг* И значительно понижается при увеличении КНВ, поскольку при этом уменьшается и основной расход тепла и коэфф. m. Основной расход тепла, минимально равный при содержании в И 93% активной CaO 741 *ккал/кг*, увеличивается с уменьшением КНВ (до 0,85) до 970 *ккал/кг*. При увеличении КНВ уменьшается потеря CO на *кг* И и соответственно уменьшается общий расход тепла. Так, при увеличении КНВ с 0,5 до 1,0 термич. к. п. д. повышается почти в 5 раз. Если потери тепла через футеровку и с обожженной И уменьшаются на y *ккал/кг*, то общий расход тепла уменьшается на fy, причем величина f достигает 2,44. При определенной величине потери тепла КНВ тем меньше, чем меньше куски измельченного кокса и чем однороднее их размер. При учете этого фактора возможно довести расход тепла на *кг* И вышеуказанной активности до 800 *ккал* и одновременно значительно увеличить производительность печи. Е. Штейн

1658. Опыт использования вращающейся печи для обжига извести. Огибалов Т., Фишбейн О., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 13—15

Обжиг извести во вращающейся печи позволяет повысить качество готового продукта, полностью механизировать трудоемкие работы, улучшить санитарно-гигиенич. условия труда. Обжигу следует подвергать куски известняка крупностью 10—60 *мм*; отходы известняка мельче 10 *мм* следует использовать для произ-ва портландцемента. Т-ра в зоне обжига должна быть 1270—1300°. Рекомендуется при проектировании новых цементных з-дов предусматривать установку одной вращающейся печи для обжига извести, а также пристраивать вращающиеся печи для обжига извести на действующих цементных з-дах. Е. Штейн

1659. Номограмма расхода топлива при обжиге известняка во вращающихся печах. Эйген (Finding neat expenditure per ton rotary kiln lime. Eigen H.), Rock Prod., 1956, 59, № 2, 57, 84 (англ.)

1660. О распределении остаточной углекислоты в обожженной извести, магнезите и доломите. Лаль (Über die Verteilung der Restkohlensäure in gebranntem Kalk, Magnesit und Dolomit. Lahl Walter), Tonind.-Ztg., 1956, 80, № 5-6, 76—78 (нем.)

При обжиге кускового известняка декарбонизация происходит в относительно узкой зоне. Процессы декарбонизации магнезита, известняка и карбоната кальция в доломите аналогичны. Т-ра декарбонизации карбоната магния в доломите при одинаковой т-ре наружной поверхности образца не постоянна. Вблизи наружной поверхности разложение происходит уже при т-ре 500°, а на глубине 5 *см* при 750°. Т-ра декарбонизации карбоната магния значительно повышается по мере проникновения зоны декарбонизации в глубь образца. Наружная окисная пленка в неполностью декарбонизированном известняке, доломите и магнезите практически не содержит CO_2. Остающаяся CO_2 концентрируется в глубине материала, где ее содержание достигает 40—50%. На распиленных образцах отчетливо различимы 3 зоны: $MgO+CaO$, $MgO+CaCO_3$, $MgCO_3+CaCO_3$.

См. также. РЖХим, 1954, 45307 А. Бережной

1661. Влияние образования CO на тепловой баланс известеобжигательных шахтных печей. Вурер, Хедден (Einfluß der CO-Bildung auf die Wärmewirtschaft von Kalkschachtöfen. Wuhrer J., Hedden K.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 4, 146—153 (нем.; рез. англ., франц.)

При обжиге извести в шахтной печи в зоне восстановительных процессов образуется ~1,7% CO вследствие недостатка кислорода. CO образуется интенсивно при 1000—1100°; при т-ре ниже 950° CO не образуется. Снижение содержания CO в отходящих газах возможно при соблюдении следующих условий: зона горения должна быть возможно выше, т-ра зоны диссоциации должна быть снижена. Эти условия могут быть выполнены путем снижения потерь тепла (хорошая изоляция, высокие печи) и выбора по возможности более крупного кокса. Е. Штейн

1662. Доломитовые вяжущие материалы. Караим (Dolomityczne tworzywa wiążące. Karaim Teodor), Cement. Wapno. Gips., 1956, 12, № 6, 129—135 (польск.)

Хорошо обожженные, чистые, мягкие доломиты с небольшой примесью глинистых в-в дают вяжущее, по качеству превышающее обыкновенную известь и пригодное для штукатурных работ. Вяжущее высокого качества дает и частичный обжиг доломитов. Е. Стефановский

1663. Математический анализ проблемы раскисления карбонатов, особенно известняка. Вурер, Радермахер (Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Carbonaten, insbesondere von Kalkstein. Wuhrer J., Radermacher G.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 5, 328—336 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложены ф-лы для определения длительности декарбонизации кусков известняка различной формы при любой т-ре материала, выведенные путем математич. анализа. Применение полученных выводов дает возможность установить оптимальную мощность шахтных печей при произ-ве извести без пережога. Е. Штейн

1664. Завод молотого известняка с автоматическим управлением. Райт (Push-button controlled fine grinding limestone plant. Wright C. E.), Rock. Prod., 1955, 58, № 4, 88—89, 186 (англ.)

Для размола известняка на з-де применена прутковая мельница фирмы Кеннеди. Мельница вентилируется горячими газами, благодаря чему одновременно производится сушка и размол известняка. С. Кржеминский

1665. Сортировка в тяжелых суспензиях. Варакин В., Ратьковский Р., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 17—19

Исследовался процесс сортировки известняков (И) и термозитового щебня по об. весу способом мокрой отсадки, а также в тяжелых суспензиях. При мокрой отсадке И фракции 5—40 *мм* разделяется на прочный с сопротивлением сжатию 200 *кг/см²* (и выше) и мягкий с сопротивлением 200 *кг/см²* (и ниже). При сортировке И в тяжелых суспензиях применялся в качестве суспензоида магнетитовый порошок размером частиц до 150 μ. Преимущества этого метода сортировки заключаются в наличии большого кол-ва прочного И в обогащенном продукте, меньшем расходе воды и электроэнергии. Сортировка термозитового щебня по об. весу производится последовательно в двух цилиндрич. барабанах с применением водн. суспензий уд. в. 1,0—1,8 с использованием в качестве суспензоида колошниковой пыли, пиритовых огарков, магнетита и др. Е. Штейн

1666. Дробление и сортировка известняка для известковой промышленности. Намысловский (Kruszenie i sortowanie kamienia wapiennego dla przemysłu wapienniczego. Namysłowski Władysław), Cement. Wapno. Gips., 1956, 12, № 5, 120—125 (польск.)

1667. Высокоэффективный способ обогащения флюсового известняка. Аникеев А. В., Горный ж., 1956, № 6, 51—53

Грохочение не обеспечивает полного отсева от известняка примесей пустых пород (глины и песка), что значительно ухудшает качество флюсов. Кроме того, отсеваются в отходы куски известняка размером 10—35 *мм*, представляющие наибольшую ценность для офлюсования агломерата. Рекомендуется осуществленн й на обогатительной ф-ке Еленовского рудоуправления мокрый способ обогащения флюсового известняка, при котором фракция известняка крупностью 40—80 *мм* промывается на вибрационных грохотах с каскадами, а фракция 10—40 *мм* в моечных машинах корытного типа. Выход обогащенного флюсового известняка из горной породы при этом повышается с 56—58% до 71,5% при резком улучшении его качества (90% 1-го сорта). Е. Штейн

1668. Влияние гидротермальной обработки на способность кварцевого песка поглощать известь. Михальченко В. А., Уч. зап. Тамбовск. пед. ин-та, 1956, № 9, 3—23

Установлено, что при гидротермальной обработке кварцевого песка повышается его способность поглощать известь из водн. р-ров. Бóльшее значение имеет величина давления, мéньшее — продолжительность гидротермальной обработки. Важна также тонкость помола песка. Так, при уменьшении крупности песка с 50—250 μ до 1—10 μ кол-во поглощенной извести увеличивается в 3,75 раза. При гидротермальной обработке известково-песчаных смесей образуется растворимая кремнекислота, кол-во которой зависит от режима обработки (длительности и давления) и крупности песка. Прочность изделий зависит от кол-ва образовавшейся кремнекислоты. Г. Копелянский

1669. Возможность производства дорожных блоков из известково-песчаных масс с автоклавной обработкой. Русецкий (Możliwości produkcji drogowych elementów prefabrykowanych z mas wapienno-piaskowych autoklawizowanych. Rusiecki Aleksander), Drogownictwo, 1956, **11**, № 6 ,141—143 (польск.)

Можно получить блоки с прочностью при сжатии до 300 *кГ/см*² и высоким сопротивлением истиранию из масс, содержащих (в %): песка 79, гашеной извести 8,5, пылевидного кварца или лёссовой глины 10, портландцемента 2,5, воды 8. Для повышения истираемости рекомендуется добавлять базальтовую мелочь.
Е. Стефановский

1670. Производство крупных блоков из вибрированных масс. Лернер С., Ляхович И., Пузанова, Л., Хворостанская Е., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 26—28

Проведены исследования крупных блоков из вибрированной силикатной массы, состоящей из песка, извести и тонкомолотых добавок. Зерновой состав песка: 1,2—0,6 *мм* 30%, <0,6 *мм* 70%, оптимальное содержание активной извести 5—6%, влажность массы 9—11%. В качестве тонкомолотых добавок (в кол-ве до 20%) могут использоваться бой силикатного кирпича, гранулированный шлак, зола-унос ТЭЦ. Вибрация осуществлялась электромеханич. вибраторами при частоте колебаний 3000 в 1 мин. с максим. амплитудой 1 *мм*. Запарка производилась в автоклаве при 8 *ати*. Общая продолжительность запарки для полнотелых блоков 18,5 час. (в том числе выдержка при 8 *ати* — 12 час.), для пустотелых блоков 11,5 час. (в том числе выдержка при 8 *ати*—8 час.). Размеры выпускаемых блоков: толщина 300—500 *мм*, длина 735—2190 *мм*.
П. Беренштейн

1671. Производство кирпича из обожженного известняка. Уитакер (Making brick of fired limestone. Whitaker L. R.), Brick and Clay Rec., 1956, **128**, № 5, 97, 115 (англ.)

Кирпич и пустотелые блоки для внутренних перегородок и перекрытий могут быть изготовлены из размолотого известняка методом пластич. формования. Кирпич, изготовленный из невакуумированной массы и обожженный до 590°, имеет прочность при сжатии 84,5 *кг/см*². Вакуумирование массы повышает прочность при сжатии до 176 *кг/см*². Добавка к массе 10% глины увеличивает прочность до 190 *кг/см*². В качестве связки вместо глины можно добавлять 3% бентонита. Произ-во известкового кирпича ограничено климатич. поясом, не имеющим заморозков. Т. Ряховская

1672. Обзор новейших физико-химических исследований по гипсу. Сикора (Przegląd najnowszych badań fizykochemicznych w dziedzinie gipsu. Sikora Józef), Cement. Wapno. Gips., 1956, **12**, № 5, 105—114 (польск.)

Обзор советских, английских и германских послевоенных исследований по гипсу. Библ. 8 назв.
Е. Стефановский

1673. Применение летучей пыли как добавки к гипсу. Мазур (Zastosowanie pyłów lotnych jako domieszki do gipsów. Mazur Stanisław), Mater. budowl., 1956, **11**, № 6, 172—177 (польск.)

Применение летучей пыли от сжигания пылевидного угля под котлами электростанций как наполнителя для произ-ва изделий из высокопрочного гипса позволяет получить изделия желательной прочности, в зависимости от кол-ва добавляемой пыли. Схватывание немного замедляется, теплопроводность уменьшается, а водопоглощение повышается. Е. Стефановский

1674. Дегидратация и распад затвердевшего портландцемента во время электронномикроскопических наблюдений. Ватанабэ, Иван (セメント水和物の電顕検鏡時における脱水および分解. 渡邊幸三郎, 岩井正), 電子顕微鏡, Дэнси кэмбикё, Electron Microscopy, 1956, **4**, № 3, 37—41 (япон.; рез. англ.)

В опытах было обнаружено, что $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ превращаются в CaO без заметных изменений в контурах кристаллов. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, дегидратированный в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, а затем в ангидрит, разлагается сильным излучением электронов и на электронограммах появляются кольца, соответствующие CaS и CaO. При дегидратации гексагональных пластинок гидроалюмината и гидроферрита кальция внутренняя структура его превращается в аморфное состояние без заметного изменения наружных форм, что сопровождается соотвествующим изменением в электронограмме.
П. Зильберфарб

1675. Исследование процессов схватывания и твердения цемента методом дифференциального термического анализа. Ломмацш (Untersuchung von Zement mit der Differentialthermoanalyse im Hinblick auf Abbinden und Erhärten. Lommatzsch Alexander), Silikattechnik, 1956, **7**, № 5, 188—190 (нем.)

Исследованием схватывающегося и твердеющего цемента марки «325» методом дифференциального термич. анализа обнаружено три эндотермич. эффекта: 1-ый в интервале 150—250°, 2-ый 550—560° и 3-ий 600—1000°. С увеличением возраста затворенного цемента величины эндотермич. эффектов уменьшаются, и при испытании образцов в возрасте 6 месяцев и 1 года наблюдались лишь очень незначительные термич. эффекты при 600—1000°, а эффекты при 150—250° и 550—560° совсем исчезли. При исследовании незатворенного цементного порошка обнаружен один эндотермич. эффект при 500—

600°. Физ.-хим. сущность наблюдавшихся явлений не объясняется. Е. Штейн

1676. Материалы по физико-химическому исследованию минеральных вяжущих веществ. Сообщение 2. Влияние поверхностно-активных добавок на улучшение помола цементного клинкера. Яковлев А. Г., Тр. Воронежск. зоовет. ин-та, 1956, **13,** 231—236

Исследованием поверхностного натяжения жидких полидиеновых углеводородов и полистиролов на границе жидкость — воздух и бензольный р-р — вода методом наибольшего давления пузырьков установлена возможность их применения в качестве гидрофобных добавок, а также интенсификаторов измельчения цементного клинкера. Сообщение I см. РЖХим. 1956, 72502. Е. Штейн

1677. Новые возможности в области быстрого твердения цементов, растворов и бетонов. Дюрье, Лези (Possibilités nouvelles dans le durcissement rapide des ciments, mortiers et bétons. Duriez M., Lézy R.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, **9,** № 98, 137—156 (франц.)

Рассмотрена возможность ускорения твердения цементов (Ц) путем воздействия на скорость и характер кристаллизации продуктов гидратации из пересыщ. р-ров так называемых центров кристаллизации (ЦК). В качестве ЦК применялись гидратированные Ц, размолотые до тонкости помола обычного Ц. Оптимальная добавка ЦК составляет 2% и вводится к клинкеру при помоле или непосредственно в бетономешалку. Можно также использовать молотый лежалый Ц. Введение ЦК в кол-ве 2% не влияет на усадку и набухание р-ров и бетонов. Интенсивность нарастания прочности р-ров и бетонов, а также конечная прочность увеличиваются. Наибольший эффект дает введение 2% ЦК и 2% $CaCl_2$. Изучали эффективность различных режимов изготовления ЦК, в частности влияние т-ры твердения гидратируемого Ц (20—180°). Введение 2% ЦК из цементного камня, твердевшего при 50°, вызвало увеличение $R_{сж}$ в 7-дневном возрасте образцов на 50%. Наилучшие результаты получены при введении комбинированной добавки ЦК из Ц, гидратировавшихся при 20° в течение 6, 24 час. и 7 суток и при 50° в течение 7 суток. $R_{сж}$ портландцемента в 7- и 28-суточном возрасте возрос с 269 и 369 *кг/см²* соответственно до 337 и 407 *кг/см²*. Разброс результатов отдельных испытаний уменьшился до 8%. Введение ЦК дает возможность повышать марку Ц и не исключает применения добавок ускорителей твердения, пластификаторов, пенообразователей и т. д. И. Смирнова

1678. Ускоренный метод определения содержания в цементе гидравлической добавки и гипса из одной навески. Майорова Т. И., Ермакова В. А., Цемент, 1956, № 2, 29—30

Навеска 0,25 *г* тонкоизмельченного цемента смачивается небольшим кол-вом дистилл. воды и после добавления 10 *мл* 1 н. HCl кипятится 5 мин. (до растворения клинкера). Затем добавляется 5 *мл* $BaCrO_4$ (~10%-ный р-р) и содержимое колбы опять кипятится 5 мин. В результате титрования по фенолфталеину р-ром 0,25 н. NaOH до слабого зеленоватого побурения р-ра, по полученному осадку определяется содержание в цементе гидравлич. добавки и гипса. Далее содержимое колбы охлаждается, доливается до 100 *мл* и перемешивается, после чего производится определение кол-ва гипса по объемному хроматному методу. Е. Штейн

1679. Дискуссия по статье: Чанек «Ускоренный анализ сырья цементных заводов». Тихомирова, Шимачкова (K článku Rychloanalysa cementárenských surovin. Tichomírova V., Šimáčková O.), Stavivo, 1956, **34,** № 4, 157 (чеш.)

Имеющиеся данные о комплексометрич. титровании при определении содержания CaO и MgO в цементном сырье позволяют утверждать, что этот метод не уступает классич. методам. К РЖХим, 1956, 65791. Е. Стефановский

1680. Изучение влияния повторного нагревания и охлаждения на прочность затвердевшего цементного камня. II. Нагаи, Асахара, Танно (セメントとセルベン混合物の硬化に關する研究. セメント硬化物の冷熱試驗. 第 2 報. 永井彰一郎, 淺原眞一, 丹野直和), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, **64,** № 722, 90—94 (япон.: рез. англ.)

Затвердевшие призматич. образцы портландцемента (П) нагревались при 100 и 60° в течение 60, 200 и 300 мин. К П добавлялся в виде тонкого порошка лом фарфоровых электроизоляторов. Полученная смесь подвергалась повторным нагреваниям и охлаждениям от 100, 90, 80 или 50° к 0, 20, 50, 80 или 90°. П с 10—30% порошка может применяться в качестве цементирующего материала для фарфоровых изоляторов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 4563. М. Степанова

1681. Производство быстротвердеющего цемента за рубежом. Скрамтаев Б. Г., Цемент, 1956, № 3, 3—6

Быстротвердеющий цемент (БЦ) на базе портландцементного клинкера производится в ряде стран Западной Европы и в США, однако выпуск его незначителен и составляет всего 2—10% от общего произ-ва портландцемента. Состав клинкера, применяемого для изготовления БЦ, отличается от состава клинкера обыкновенного портландцемента несколько более высоким содержанием C_3S (примерно, на 10%) и соответственно меньшим содержанием C_2S при равном содержании алюминатов кальция. При изготовлении БЦ практикуется очень тонкий помол сырья: вводят несколько повышенную добавку гипса и производят более тонкий помол цемента. Уд. поверхность БЦ в Англии и других странах равняется обычно 4000—4500 *см²/г*. Существенная разница в прочности БЦ и обыкновенного портландцемента имеется только в ранние сроки твердения, к 28 суткам она невелика, а к 3 месяцам и более практически исчезает. Прочность английского БЦ в 3-суточном возрасте составляет 60% от 28-суточной. Требования к прочности БЦ в различных странах неодинаковы. Наиболее высокие требования предъявляются в Швеции: прочность через 1 сутки при испытании образцов из р-ра пластичной консистенции должна быть ⩾150 *кг/см²*, а через 3 суток 325 *кг/см²*. Для приведения к стандартным методам испытаний в СССР эти показатели следует умножить на коэфф. 1,7. Глиноземистый цемент изготовляется в очень небольшом кол-ве и не во всех странах. Е. Штейн

1682. Исследования кремнеземистого цемента. Феррари (Le attitudini del cemento silico-basico. Ferrari F.), Cemento, 1955, **52,** № 10, 2—12 (итал.)

Обзор работ о поведении цемента при замораживании и оттаивании, воздействии агрессивных вод, бактерий, органич. к-т и растительных и минер. масел. Библ. 54 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 72489. И. Смирнова

1683. Производство местного портландцемента. Теодорович Я., Лошак И., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 7—9

Описывается произ-во портландцемента марки «300» из мергеля-натурала Золочевского района, Львовской области на цементной установке, состоящей из малогабаритной автоматич. шахтной печи производительностью ~20 *т* клинкера в сутки и дробильно-помольных агрегатов. Приводится подробное описание шахтной печи с анализом недостатков, выявленных в процессе ее эксплуатации. Е. Штейн

1684. Изоляционный огнеупорный кирпич в футеровках цементных печей. Чирки (Insulating firebrick for exposed lining in rotary cement kilns. Tschirky Leopold), Rock Prod., 1956, **59**, № 4, 90—92, 170 (англ.)

Описываются рекомендуемые процессы монтажа футеровок цементных печей. Приведены данные о методах кладки кирпича и перевязки швов.

П. Зильберфарб

1685. Кольца в цементных вращающихся печах с отоплением жидким топливом— их образование и разрушение. Феррер-Малукер (Anillos: su formación y destrucción en los hornos rotativos de cemento empleando fuel-oil como combustible. Ferrer Maluquer J. M.), Cemento hormigón, 1956, **22**, № 266, 174—179 (исп.)

Рассмотрены причины образования колец при обжиге портландцементного клинкера во вращающихся печах с угольным и нефтяным отоплением. При отоплении печей жидким топливом кол-во и протяженность зон образования колец значительно меньше, чем при отоплении твердым топливом, особенно во вращающихся печах Леполя. Так, при угольном отоплении длина зоны образования колец ~7,5 *м* и достигает 12,5 *м*, а при нефтяном отоплении ~5 *м* и достигает 5,5 *м*; состав колец при той же сырьевой смеси различен — модуль $SiO_2 : R_2O_3$ в первом случае равен 1,44—1,61, во втором 1,55—1,70, что облегчает борьбу с образованием колец и их удаление как механич., так и особенно термич. способом. Основными методами борьбы с кольцами, образующимися при отоплении жидким топливом, является равномерность состава сырьевой смеси, особенно отношения $SiO_2 : Fe_2O_3$, хорошее смешение компонентов и наличие некоторого избытка воздуха при горении (от 6 до 30%). При соблюдении этих условий на одном из испанских цементных з-дов с вращающимися печами на жидком топливе удалось повысить стойкость футеровки с 6 до 14—16 месяцев.

С. Глебов

1686. Пуццолановый цемент. Йосии (シリカセメント. 吉井豊藤丸). 添業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, **64**, № 720, C79—C83 (япон.)

Дается сравнение состава и свойств пуццоланового цемента R 5212 по японскому стандарту с американским и итальянским пуццолановыми портландцементами. Рассматриваются области применения этого цемента и их свойства. Описываются р-ции, протекающие при твердении пуццоланового цемента. М. Гусев

1687. Влияние температуры сушки шлака на свойства доменного цемента. Курдовский (Wpływ temperatury suszenia żużla na własności cementu hutniczego. Kurdowski Zdzisław), Cement, Wapno, Gips, 1954, **19**, № 8—9, 201—207 (польск.)

Рассмотрено влияние на свойства гранулированного доменного шлака его хим. и минералогич. составов и структуры. При сушке гранулированного доменного шлака нагревание его до высокой т-ры может привести к его расстекловыванию, так как в этих условиях создается возможность возникновения центров кристаллизации, а также дальнейшего роста уже имеющихся элементов кристаллич. решетки. Это приводит к изменению физ. свойств шлака. Чтобы установить, какая т-ра сушки гранулированного шлака является «опасной», были проведены опыты, в которых пробы шлака с влажностью 31,27% помещались в металлич. сосуды размером 40×15×4 *см* с перфорированным дном, нагревались в лабор. печи до 150—800° и выдерживались в течение заданного времени при максим. т-ре, а затем охлаждались. Полученные продукты исследовали следующим образом: 1) готовили из шлака (с добавкой портландцементного клинкера) доменный цемент и определяли его прочность на изгиб и сжатие; 2) пробы шлака в виде порошковидных препаратов подвергали исследованию под минералогич. микроскопом; 3) проводили дифференциальный термич. анализ высушенного шлака. Наибольшую прочность на сжатие показали образцы доменного цемента, изготовленные из шлака, подвергнутого нагреванию при 400°. Хорошие показатели прочности на сжатие получены при нагревании шлака в пределах 150—600°. Нагревание шлака до 700 и 800° значительно снизило прочность проб, что, по-видимому, обусловлено изменением физ. свойств шлака (расстекловывание). При выдерживании шлака при 150° прочность образцов возрастала с увеличением времени выдерживания до 17 час., причем с увеличением времени выдерживания до 5 час. наблюдался быстрый рост прочности, а сверх 5 час. прочность возрастала медленно. При 400° наибольшая прочность была достигнута после выдерживания шлака в течение **3** час.; дальнейшее удлинение времени выдерживания привело к снижению прочности образцов (особенно на сжатие). Наилучшие показатели прочности на изгиб получены при нагревании шлака при 150° в течение 5 и 17 час. Значительное снижение гидравлич. свойств шлака в результате его нагревения при испытании на изгиб наступает только при 800°. При исследовании под микроскопом проб шлаков, подвергнутых термич. обработке, установлено наличие в них достаточно большого кол-ва отдельных кристаллов. Однако не было установлено заметной разницы в содержании кристаллов в шлаке, подвергнутом термич. обработке, по сравнению со шлаком, подвергнутом сушке на открытом воздухе. Проведенные испытания прочности и дифференциальный термич. анализ показали, что процесс расстекловывания шлака начинается при нагревании его до т-р >700°. Следовательно, при сушке шлака в производственных условиях не следует превышать т-ру в 700°, так как это приводит к снижению гидравлич. свойств шлака. S. A. Sommer

1688. Технология пластичного шлакового цемента. Рошак (Technologia plastycznego cementu żużlowego. Roszak Wojciech), Mater. budowl., 1956, **11**, № 6, 169—172 (польск.)

Основной гранулированный доменный шлак, измельченный по мокрому способу, поступает в бетономешалку, где смешивается со щебнем, водой и активизатором (портландцемент, гипс, известь или известь+гипс), затем идет на формовку изделий (пустотелых блоков). Приводится подробное описание технологич. процесса. См. также РЖХим, 1956, 78861. Е. Стефановский

1689. Вяжущий материал из торфяных шлаков минских ТЭЦ. Кисель И. И., Попова Л. П., Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 98—102

Экспериментально установлено, что из портландцемента марки «300» (25—30 вес. %) и отсеянных торфяных шлаков минских ТЭЦ (крупность зерен <0,6 *мм*), подвергнутых помолу на шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0085 (100 вес.%), можно получить вяжущее для строительных р-ров марки «50».

Е. Штейн

1690. Испытание цемента в растворах пластичной консистенции. I, II. Туфегджич (Ispitivanje cementa po metodi plastičnog maltera, I, II. Tufegdžić Vlastimir), Tehnika, 1956, **11**, № 6, 814—818, № 7, 990—994 (сербо-хорв.; рез. франц.)

I. Рассматриваются существующие методы испытаний и описание их по новому югославскому стандарту за 1955 г. (испытание призм 4×4×16 *см* из р-ров пластичной консистенции на нормальном песке с В/Ц 0,44 для всех цементов). Обращается внимание на необходимость тщательного изготовления образцов и на трудность

достижения их плотности, требуемой стандартом.
Е. Стефановский

II. Приведены результаты испытания образцов на изгиб и сжатие. Автор рекомендует в окончательной редакции стандарта на испытание цемента учесть требования стандартов других стран. Н Смирнова

1691. **Цементная футеровка стальных труб. Рутле** (Utforing av jern-og stålrør med cementmørtel. R u t l e J o h s.), Tekn. ukebl., 1956, **103**, № 26, 597—600 (норв.)

Исследованы три цементных р-ра, которыми футерованы отрезки труб, состава (в ч.): цемента 1 и кварцевого песка 1,5; цемента 1, дробленного известняка 1,5 и чистый цементный р-р без песка. Р-р на кварцевом песке, нанесенный двумя последовательными слоями по 3 и 4 *мм*, не обнаружил трещин и откалываний от стальной поверхности, а нанесенные слои из других р-ров дали некоторое число трещин и местами отслоились от стальной стенки. Увеличение содержания песка ухудшило качество р-ра. Футеровка одним слоем р-ра недостаточна, так как не защищает стенку трубы от воды. К. Герцфельд

1692. **Вращающиеся печи в цементном производстве. Мика** (Piece obrotowe w przemyśle cementowym. M i k a A n t o n i), Cement. Wapno. Gips, 1954, **19**, № 7, 159—161 (польск.)

Рассматриваются 2 конструкции вращающихся печей для обжига цемента: сварные и на заклепках. Анализируя достоинства и недостатки каждой из этих конструкций, автор приходит к выводу, что сварные печи благодаря своим преимуществам (возможность применить водяное охлаждение зоны обжига, изготовление печей в заводских условиях, быстрый ремонт) вытеснят печи клепаной конструкции. S. A. Sommer

1693. **Сепарационные и комбинированные мельницы. Бёрнер** (Noch einmal: Sichter- oder Verbundmühle? B ö r n e r H.), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9**, № 4, 153—170 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются два типа мельниц: сепарационные, в которых готовый продукт определенной тонкости помола извлекается только из сепаратора (С), при этом возврат из С поступает на вторичный помол, и комбинированные, в которых готовый продукт извлекается одновременно как из С, так и из последней мельницы (или камеры мельницы), размалывающей возврат из С, или же только из последней мельницы (или камеры мельницы). В 1-м случае С предназначен для регулирования тонкости помола готового продукта, во 2-м — для регулирования тонкости помола промежуточного продукта, поступающего на окончательный помол. Комбинированные мельницы имеют преимущество при твердом сырье сравнительно однородной крупности. Сепарационные мельницы экономичны при неоднородной крупности исходного сырья. Зерна цемента после помола на сепарационной мельнице имеют размеры 10—30 μ. Е. Штейн

1694. **О снижении издержек производства цемента. Больковский** (W jaki sposób można obniżyć koszty produkcji cementu. B o l k o w s k i J e r z y), Cement. Wapno. Gips., 1956, **12**, № 6, 151—152 (польск.)

Приводится опыт Магнитогорского з-да по экономии материалов и топлива и по механизации вспомогательных работ. Е. Стефановский

1695. **Исправление к статье: Вебер «Определение степени декарбонизации по составу отходящих газов в зонах подогрева вращающихся печей»** (Berichtigung. W e b e r P.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 4, 152 (нем.)

К РЖХим, 1956, 29873.

1696. **Оценка гранулированного шлака как обогащающей добавки к естественным пескам в цементобетоне. Лещинский М. Ю.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 698—700

При оценке доменного шлака (Ш) рекомендуется наряду с определением модуля основности M_0 и об. веса γ_0 ввести новые характеристики: коэфф. пористости $K_п$ и коэфф. крупности $K_к$. $K_п = П_2/П_1$, где $П_1$ — пустотность и пористость Ш, равная $(\gamma_y - \gamma_0)/\gamma_y$; $П_2$ — пустотность и открытая пористость гранулированного Ш, определенная в сосуде путем заполнения пустот водой; γ_y — уд. вес; $K_к$ — отношение модуля крупности Ш, подвергнутого стандартному трамбованию (дроблению), к модулю крупности исходного Ш. Трамбование осуществляется в цилиндре диам. 100 *мм*, высотой 197 *мм*. Ш засыпается отдельными слоями, каждый в одну треть высоты цилиндра. Каждый слой уплотняется 30 ударами трамбовки весом 2,5 *кг*, падающей с высоты 30 *см*. Е. Штейн

1697. **О влиянии свободной извести, содержащейся в портландцементе, на стойкость бетона против агрессивных вод. Мейер-Грольман** (Über die Bedeutung des freien Kalkes im Portlandzement für die Widerstandsfähigkeit des Betons gegen aggressive Einwirkungen. M e i e r - G r o l m a n F. W.), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9**, № 1, 15—28; № 2, 58—71(нем.; рез. англ. франц.)

Обобщающие статьи, публикуемые в порядке дискуссии и посвященные результатам длительного изучения поведения бетонов на основе американских цементов при нахождении их в агрессивных средах, в частности в грунтах с большим содержанием сульфатов. Установлено значительное влияние свободной извести, содержащейся в портландцементе, на стойкость бетона против агрессивных влияний. Предельно допустимое кол-во свободной CaO составляет 0,5% (от веса цемента в бетоне) для бетонов содержанием цемента до 300 *кг/м³*. При увеличении расхода цемента 400 *кг/м³* бетоны становятся, вследствие большей плотности, менее чувствительными к повышенному содержанию CaO. Предельно допустимое содержание C_3A в портландцементе составляет 6%. Указывается, что выделяющийся при гидролизе цементных зерен гидрат окиси кальция защищен от агрессивных воздействий обволакивающим слоем геля гидросиликатов кальция. В качестве наиболее эффективного метода контроля стойкости цемента и бетона рекомендуется определение динамич. модуля упругости по звуковому методу. На основе современных теоретич. представлений о процессе твердения цемента предлагается характеризовать стойкость цементов модулем агрессивности *A*, подсчитываемым по ф-ле: $A = [C_3S + C_2S + C_4AF]/[CaO_{св} + C_3A + K_2O + CaCO_3]$. Чем больше величина *A*, а также чем больше плотность бетона, тем больше стойкость бетона. Отмечается, что в условиях сильной хим. агрессии защитное влияние порообразующих добавок незначительно. Рекомендуется следующий оптимальный состав портландцементов (в %): C_3S 50, $C_2S < 45$, C_4AF 6, свободная CaO $< 0,5$, C_3A 5—6, щелочи 1, $CaSO_4$ 3,5. Е. Штейн

1698. **Взаимодействие силикатов кальция с кремнеземом при гидротермальном твердении. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Данилова С. Г.**, Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 4, 571—574

На основании данных термич. и хим. анализов, а также прочностных испытаний, объясняется механизм взаимодействия C_2S и C_3S с песком при гидротермальной обработке. Максим. прочность образцов, изготовленных из C_2S и C_3S, соответствует максим. содержанию в них гидросиликата кальция с основностью 0,9. Оптимальное кол-во вводимой добавки кристаллич. кремнезема, обеспечивающее максим. содержание гидросиликата с основностью 0,9, зависит от типа силиката, ре-

жима автоклавной обработки, и, очевидно, от тонкости помола силиката и песка. Повышение давления с 8 до 16 *ати* снижает максимально возможную прочность образцов и уменьшает оптимальное кол-во песка. Прочность образцов из β-C_2S и песка (оптимального состава) в 2,5 раза выше прочности образцов из C_3S и песка. Авторы считают, что, меняя дозировку песка и режим автоклавного твердения, можно на белитовом клинкере с добавкой песка получить бетонные и железобетонные изделия, не уступающие по прочности изделиям на алитовом цементе. Г. Копелянский

1699. **Использование гамма-лучей для проверки уплотнения жестких бетонов. Сорокер В., Вайншток И., Кайсер Л.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 5, 18—20

Экспериментально установлена прямолинейная зависимость между остаточной интенсивностью пучка γ-лучей, прошедшего через исследуемую бетонную смесь (оценивается кол-вом импульсов, воспринимаемых счетчиком Гейгера — Мюллера) и степенью уплотнения (об. весом) этой смеси. Предлагается оценивать степень уплотнения смеси путем использования Co^{60}. Е. Штейн

1700. **Рентгенография и радиография бетонных конструкций. Хёниг** (Roentgenografie a radiografie betonových konstrukcí. Hönig Arnošt), Inžen. stavby, 1956, 4, № 6, 254—261 (чеш.; рез. русс., нем.)

Подтверждается возможность использования рентгеновских и γ-лучей в изучении бетона. Исследования на стройках требуют применения аппаратов облегченного веса. Могут быть применены следующие радиоизотопы: радий, радон, технич. мезоторий и искусств. —Co^{60}, Ta^{182}, Ir^{192}, Cs^{137}. Возможна простая и стереометрич. съемки на пленку. В качестве защитного от излучения материала рекомендуется баритовый бетон. Е. Стефановский

1701. **Инфракрасный прогрев в производстве бетона. Спектор Б. В.,** Бетон и железобетон, 1956, № 7, 264—266

Перед ИК- прогревом бетона (Б) обязательно предварительное выдерживание отформованных изделий в течение 1—2 час. Оптимальная т-ра прогрева при использовании портландцемента и шлакопортландцемента 90°. Подъем т-ры должен быть возможно быстрым; интенсивный подъем т-ры не оказывает вредного влияния, так как отсутствуют внутренние напряжения, возникающие при образовании встречных токов воды, пара и воздуха, что имеет место при пропаривании Б. Целесообразная длительность изотермич. прогрева составляет 2—4 часа, что обеспечивает получение 50—70% проектной прочности Б. Применение хлористого кальция столь же эффективно, как и при пропаривании Б. Для предотвращения обезвоживания Б необходимо применение закрытых форм или покрытие открытой поверхности Б пленкой растворимого стекла. Последующее нарастание прочности Б происходит так же, как и после пропаривания. Описывается применение прогрева ИК-лучами при изготовлении многопустотных плит перекрытий. Расход электроэнергии составил 147 *квт-ч/м³* Б. Возможно понижение расхода энергии до 120 *квт-ч*. Е. Штейн

1702. **Метод определения содержания цемента в пластичном бетоне. Хайм, Уиллис** (A method for the determination of the cement content of plastic concrete. Hime W. G., Willis R. A.), ASTM Bull., 1955, № 209, 37—43 (англ.)

Для выделения и определения содержания цемента (Ц) в свежеприготовленном пластичном бетоне впервые в лабор. условиях применен способ сепарации Ц с помощью тяжелой жидкости. Тяжелая жидкость должна иметь уд. вес., находящийся в интервале значений уд. веса Ц и мелкого заполнителя, чтобы Ц мог осаждаться, а заполнитель всплывать. Для ускорения сепарации использовалась центрифуга. В опытах в качестве тяжелой жидкости применялась смесь carbon tetrachloride (уд. в. 1,59) и acetylene tetrabromide (уд. в. 2,96). Уд. вес смешанной жидкости 2,8. Эта жидкость не реагирует ни с Ц, ни с заполнителем. Бетон приготовлялся на Ц разных типов, отличающихся по величинам и уд. весам, на разных заполнителях и с различным содержанием Ц. В качестве добавок применялась также зола-унос. Приводится описание методики опытов и полученных результатов, которые показали достаточную надежность этого метода. П. Зильберфарб

1703. **Проблема бетона, содержащего воздухововлекающие добавки, в строительной технике. Мушинский, Ямрожи** (Zagadnienie betonu napowietrzonego w technice budowlanej. Muszyński Władysław, Jamroży Zygmunt), Mater. budowl., 1955, 10, № 8, 211—218 (польск.)

Рассмотрена структура аэрированного бетона, а также влияние вовлеченного воздуха на свойства бетонной массы и проницаемость бетона и его сопротивление замораживанию. Приведены результаты опытов, целью которых являлось исследование различных отходов пром-сти Польши, которые могли бы быть использованы в качестве сырья для получения воздухововлекающих добавок (ВД). В качестве исходных сырьевых материалов были использованы: а) нафтеновое мыло и сультафон — отходы нефтеперерабатывающей пром-сти; б) древесные пеки, получаемые при сухой перегонке древесины; в) отходы целлюлозно-бумажной пром-сти, такие как сульфитные щелоки, сульфитно-спиртовая барда, канифольные мыло и клей, лигнин. Установлено, что ВД, приготовленные на основе отходов целлюлозно-бумажного произ-ва, дали по сравнению со всеми перечисленными добавками, наиболее положительные результаты. Оптимальное содержание добавки находится в пределах 0,1—0,25% в пересчете на сухое в-во по отношению к весу цемента. Существует достаточно тесная зависимость между поверхностным натяжением воды затворения и кол-вом введенного воздуха и свойствами бетона. Результаты исследования прочности на сжатие образцов, изготовленных из р-ров и жирных бетонов (~300 *кг* цемента на 1 *м³* бетона), показали снижение прочности в возрасте 28 дней в размере 4—5% на каждый процент дополнительно введенного воздуха. При введении добавок рост прочности жирного бетона замедляется. Образцы из тощего бетона (<200 *кг* цемента на 1 *м³* бетона) с добавками показали значительно более высокую прочность, чем образцы из того же тощего бетона, не содержащие добавок. ВД оказывают весьма благоприятное влияние на свойства тощих бетонов. Удобообрабатываемость тощего бетона при введении добавок почти не отличается от удобообрабатываемости жирных бетонов. Попеременное замораживание и оттаивание оказывает значительно меньшее влияние на прочность жирного р-ра и жирного бетона, содержащих добавки, по сравнению с теми же р-рами и бетонами, не содержащими добавок. С. Кржеминский

1704. **Свойства бетона высокой плотности, приготовленного с заполнителем из железа. Дейвис, Браун, Уиттер** (Properties of high-density concrete made with iron aggregate. Davis Harold S., Browne Frederick L., Witter Harry C.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 7, 705—726 (англ.)

Использование ядерной энергии привело к широкому применению бетона (Б) для устройства экранов в целях защиты обслуживающего персонала от радиации и воздействия ядерных частиц. Наиболее дешевым Б для защитных экранов является обычный Б на кварцевом песке и гравии или щебне с об. в. 2400 *кг/м³*.

Для уменьшения толщины стен экрана изготовляется более тяжелый Б с использованием более тяжелых заполнителей. Описываются опытные данные, характеризующие физ-мех. свойства Б и р-ра, приготовленного на тяжелых заполнителях — лимоните (буром железняке), гетите (игольчатой железной руде), магнетите (магнитном железняке) и железе в виде лома или стальной дроби. Б, приготовленный из естественных тяжелых заполнителей, характеризовался об. в. 2960—3600 *кг/м³*, а на лимоните и ломе железа 4368 *кг/м³*. Стоимость Б с использованием лома железа в 6 раз превышает стоимость Б на естественных заполнителях — магнетите и лимоните. Проверялось два способа приготовления и уплотнения Б. По одному способу в формы вначале укладывался и уплотнялся заполнитель, а затем пустоты между частицами заполнителей заливались (нагнетанием) р-ром. Р-р приготовлялся из цемента, молотого лимонита и добавки, которая облегчает нагнетание р-ра, замедляет сроки схватывания и уменьшает усадочные деформации цемента. По второму способу Б как обычно приготовлялся совместным перемешиванием всех составляющих его материалов. Уплотнение Б в этом случае производилось вибрацией. Изучались следующие свойства Б: термич. проводимость, усадка, коэфф. расширения и структурные свойства при обычных и высоких т-рах (для бетона 85°, для р-ра 85, 200, 350 и 600°). Данные опытов показывают, что для защитных экранов могут быть использованы тяжелые заполнители, содержащие железо, с приготовлением и уплотнением Б обоими упомянутыми способами. Отрицательное влияние высоких т-р сказывается в большей степени для р-ров, приготовленных на более мелких песках и при больших значениях В/Ц.

П. Зильберфарб

1705. **К вопросу о структурных напряжениях в бетоне.** Хенк (Betrachtung über Gefügespannungen im Beton. Henk B.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 3, 111—120 (нем.; рез. англ, франц.)

При определении несущей способности бетонных и железобетонных конструкций бетон рассматривают обычно как идеальное тело, подчиняющееся законам сопротивления материалов. Однако при оценке долговечности бетона при наличии температурно-влажностных влияний необходимо учитывать, что бетон состоит из двух компонентов — цементного камня и заполнителей, отличающихся друг от друга упругими свойствами, величинами усадки и набухания, а также величиной температурного расширения. Это обусловливает появление в бетоне внутренних (структурных) напряжений при его нагреве и охлаждении, увлажнении и высыхании. Несомненно также возникновение в бетоне дополнительных напряжений при его нагружении вследствие различной степени упругости цементного камня и заполнителей. Проведено теоретич. исследование внутренних сил, влияющих на структурные изменения в бетоне, причем для упрощения расчета элементарная структурная ячейка представлена шарообразной с ядром из зерна заполнителя и оболочкой из цементного камня. Предположено также, что компоненты бетона сами по себе изотропны и изменения их свойств в результате температурно-влажностных влияний происходят независимо друг от друга. Приводятся ф-лы для определения величин внутренних напряжений в структурном элементе под влиянием внешнего гидростатич. давления и вызываемых ими деформаций, выведенных на основе теоретич. воззрений Тимошенко.

Е. Штейн

1706. **Исправления к статье: Граф «Исследование в области тепловлажностной обработки бетона».** (Errata. Graf O.), Cement, 1955, 7, № 9—10, 249—250 (голл.)

К РЖХим, 1956, 44041.

1707. **Обработка цемента и бетона полисилоксанами. II.** Бринк (Behandeling van cement en beton met siliconen (II). Brink J. C. M. van den), Cement, 1955, 7, № 1—2, 8—9 (голл).

Рекомендуется обработка поверхности цементных и бетонных сооружений р-ром полисилоксановых смол, образующих гидрофобную пленку. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 66559. К. Герцфельд

1708. **Некоторые особенности технологии газобетона.** Куприянов В., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 5, 11—13

Описание применяемых за рубежом, а также в СССР газообразователей и способов стабилизации ячеистой структуры. Приводятся данные по влиянию на качество ячеистых бетонов их состава, вида цемента и режима тепловлажностной обработки. Е. Штейн

1709. **Новый метод определения напряжений растяжения.**—(New method of making tensile tests.—), Cement and Lime Manufact., 1956, 29, № 3, 37—40 (англ.)

Испытание бетона на сжатие и растяжение проведено на цилиндрич. образцах диам. 15 и 10 *см* и высотой 30 и 20 *см*. Испытание на сжатие производилось обычным способом. Испытание на растяжение производилось на том же прессе, но цилиндры укладывались между подушками пресса в положении, перпендикулярном принятому при испытании цилиндров на сжатие. Между верхней и нижней подушками пресса и образцом прокладывались широкие пластины из дерева или другого материала в целях создания упругого основания. При передаче нагрузки в вертикальной плоскости цилиндра создаются напряжения растяжения. Проведены исследования по определению влияния размеров цилиндров на прочность их при сжатии и растяжении. Бетонные образцы приготовлялись на разных цементах, хранились в различных условиях и испытывались в разные сроки. Размер образцов не оказал заметного влияния на их прочность. Было проведено сопоставление прочности бетона на растяжение с прочностью на изгиб. Прочность на растяжение определялась в образцах цилиндров диам. 15 *см*, а прочность на изгиб — в образцах балок длиной 60 *см*, площадью 10 *см²*. В этих испытаниях обнаружилась тенденция уменьшения соотношения между прочностью на растяжение и на изгиб и увеличением прочности образцов. П. Зильберфарб

1710. **Обзор достижений и дальнейшего развития технологии бетона.** Кавана (Concrete technology progress and developments reviewed. Cavanagh K. J.), Constr Rev., 1955, 28, № 7, 28—31 Builder (Austral), 1956, 33, № 14, 5—7, 9—10 (англ.)

За последние 20 лет особенно интересными достижениями в технологии бетона (Б) являются: применение смешанных и пуццолановых цементов, изготовление Б на легких заполнителях, тенденция к получению Б более высокого качества, изготовление готовых деталей, изготовление архитектурного Б с отделкой поверхности. Автором приведены данные о развитии технологии Б в указанных выше направлениях в США и о фактич. и перспективном развитии этих вопросов в Австралии. В США пуццолановые цементы или пуццолановые добавки в Б используются в тощих смесях при бетонировании массивных конструкций (плотин, мостовых устоев), в гидротехнич. сооружениях, в строительстве каналов и трубопроводов, в подводных сооружениях в целях снижения теплоты гидратации цемента, повышения водонепроницаемости Б и его сопротивления против воздействия агрессивной среды. В США пуццолановые цементы и пуццолановые добавки используются также как одно из средств борьбы с разрушением Б вследствие р-ции щелочей цемента с некоторыми заполнителями (опал и др.). В Австралии пуццолановые цементы найдут свое применение в строительстве мас-

сивных бетонных сооружений. На легком заполнителе можно изготовлять Б прочностью в возрасте 28 суток 210—280 *кг/см²* при об. весе, равном $^2/_3$ веса обычного Б. В настоящее время $^2/_3$ общего объема кладки приходится в США на долю Б. Из общего кол-ва бетонных блоков 50% изготовляется на легком заполнителе. В условиях Австралии по экономич. соображениям применение легкого заполнителя в настоящее время может быть ограничено лишь строительством многоэтажных зданий. П. Зильберфарб

1711. Поверхностноактивные добавки — основа прогресса бетона и раствора. Сандалл (Surface active agents — the chemical basis of real progress in concrete and mortar. Sandall Malcolm), Master Builder, 1956, **74**, № 6, 102—103 (англ.)

Поверхностноактивные добавки за последние годы нашли широкое применение в строительной пром-сти, особенно как добавки к бетонам (Б) и р-рам. Поверхностноактивные добавки, применяемые в Б и р-ре, могут быть разделены на три основные группы: смачивающие добавки (СД) для Б, воздухововлекающие добавки (ВД) для Б и р-ра, пенообразователи (ПО) для изготовления легкого ячеистого Б. СД обеспечивают более интимный контакт зерен цемента с водой. Они также уменьшают вязкость цементного теста, что повышает текучесть бетонной смеси и удобоформуемость ее. Применение СД позволяет либо уменьшить значение В/Ц при сохранении заданной удобоформуемости смеси, что приводит к увеличению прочности Б, либо при сохранении В/Ц уменьшить расход цемента на 10—20%. СД вводятся в Б в кол-ве 0,03—1% от веса цемента в зависимости от свойств добавок. ВД широко применяются в США и во многих странах Европы. В США более чем 75% от общего кол-ва Б изготовляется с применением ВД. Установлено, что присутствие в Б 4—6% мельчайших воздушных пузырьков повышает удобоформуемость и морозостойкость Б. Однако введение в бетон ВД снижает в некоторой степени прочность Б. ВД не нашли широкого применения в Англии.

За последние годы стали применять ВД, именуемые «пластификаторами р-ра». Содержание в р-ре 10—20% воздушных пузырьков делает тощие цементно-песчаные смеси «жирными», что позволяет отказаться от введения в р-р извести. Введение в Б добавок ПО осуществляется двумя методами. По первому смесь цемента (или цемента и песка) энергично перемешивается с ПО и водой. В р-ре образуется пена и перемешивание продолжается до получения материала заданной плотности. По второму методу пена изготовляется отдельно и добавляется в бетономешалку к смеси остальных материалов для дальнейшего совместного перемешивания. П. Зильберфарб

1712. Технология бетона. Ленхард (Synthese betontechnologischer Erkenntnisse. Lenhard Hans), Strassen-und Tiefbau, 1956, **10**, № 4, 209—221 (нем. рез. англ., франц.)

Свойства предельно уплотненной системы цемент — вода — заполнитель приведены в виде номограммы. Каждый из компонентов имеет значения от 0 до ∞. Таким образом, в номограмме представлены как реальные, так и мнимые бетонные смеси. Номограмма позволяет определить для предельно уплотненной смеси: весовое и объемное соотношение компонентов, объемное содержание цементного теста, консистенцию цементного теста, цементноводное отношение, предполагаемый объемный вес бетона, отношение цемент : заполнитель, содержание цемента в вес.% от сухих компонентов, содержание воды в вес.% от сухих компонентов, пустотность заполнителей, плотность упаковки зерен заполнителей, пористость цементного камня (после испарения лишней воды), плотность цементного камня, плотность бетона. Учитывая, что прочность предельно уплотненного бетона зависит от консистенции цементного теста, изолинии В/Ц можно рассматривать как изолинии прочности бетона. Приводятся ф-лы, увязывающие отдельные показатели системы цемент — вода — заполнитель между собой Е. Штейн

1713. Роль золы-унос в готовых изделиях. Томсон (Role of fly ash in precast products. Thomson Harry F.), Pit and Quarry, 1956, №8, **48**, №8, 165—168 (англ.)

При применении золы-унос (ЗУ) в бетоне особый интерес представляют 2 ее свойства: повышение прочности и удобоформуемости бетона вследствие пуццоланич. активности золы и наличия в ней мельчайших шарообразных частиц стекла. По технич. условиям в золе, используемой для бетона, потери при прокаливании не должны превышать 12%. При повышенном содержании угля в золе ее пуццоланич. активность снижается. Приводятся данные опытов проф. Дэвиса по сопоставлению прочностей бетона с заменой 20% цемента ЗУ, в которой содержание угля составляло 2,20 и 22%. Наибольшие прочности бетона через 7 и 28 суток и через 3 и 12 месяцев получены в случае применения ЗУ с содержанием в ней 2% угля. При нормальных условиях твердения, по данным Дэвиса, замена 20% цемента золой приводила к снижению прочности бетона на 10% через 28 суток и к повышению прочности через 3, 6 и 12 месяцев. Многие з-ды, выпускающие бетонные блоки, используют ЗУ, заменяя ею 25—35% цемента. Несмотря на то, что при применении ЗУ В/Ц увеличивается, прочность блоков при тепловой обработке их паром (т-ра < 76°) иногда даже возрастает. Приведены данные о прочности блоков, приготовленных на цементе с добавкой ЗУ в кол-ве 40—50%, при тепловой обработке их паром при атмосферном и повышенном давлениях. Высокая прочность блоков с применением добавки ЗУ показывает технич. и экономич. целесообразность использования ее при изготовлении бетонных изделий. П. Зильберфарб

1714. Использование золы-унос в бетоне. Уэлш (Use of fly ash materials in concrete. Welch G. B.), Commonwealth Engr, 1956, **43**, № 7, 212—218, № 8, 251—254 (англ.)

I. С целью выявления возможности использования местной золы-унос (ЗУ) в качестве добавки к бетону были проведены опыты по влиянию добавки ЗУ различных австралийских электростанций на водопотребность, прочность и скорость твердения цементного р-ра. Эти испытания, данные хим. анализа и тонкости помола, показали, что местные ЗУ уступают по качеству американским. Установлено, что водопотребность р-ра пропорциональна кол-ву введенной ЗУ и может быть найдена расчетным путем. Скорость твердения при введении ЗУ резко понижается. Принятая методика исследования влияния добавки ЗУ на расширение р-ра во время твердения исходила из того, что ЗУ, взаимодействуя со щелочами цемента, понизит эффект расширения р-ра, вызываемый р-цией между цементом и заполнителем. В этих опытах в качестве заполнителей использовалось дробленое стекло, а в связи с применением низкощел. цементов щелочь вводилась непосредственно с водой затворения пропорционально кол-ву цемента. Опыты по дожиганию ЗУ и отсеву крупных фракций с целью удаления несгоревших частиц угля показали, что такая простая обработка значительно повышает ее активность. В. Довжик

II. Зола-унос (ЗУ) как заменитель части портландцемента широко используется в США, особенно при строительстве массивных сооружений. В статье описываются исследования свойств местной ЗУ (Сидней) в сопоставлении с ЗУ США. Изучаемая ЗУ характеризуется высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3 и низким содержанием Fe_2O_3. Содержание MgO и SO_3 небольшое, содержание щелочей в пределах 1,25—1,30 в пересчете

на Na_2O. В исследуемой золе в среднем угля больше, чем в золах Чикаго, являющихся наилучшими в США, однако можно получать золу с содержанием угля в допускаемых пределах (10—12% потери при прокаливании). Дисперсность ЗУ имеет не меньшее значение, чем содержание в ней угля. Местная зола характеризуется более крупным зерновым составом, чем зола Чикаго. Гидравлич. активность ЗУ проверялась испытанием ее в р-ре. Исследуемая ЗУ уступала по активности чикагским золам. Повышение активности зол может быть достигнуто уменьшением содержания в ней угля и изменением зернового состава путем рассева. Хотя исследуемая зола по содержанию в ней несгоревшего угля, по зерновому составу, величинам водопотребности и прочности р-ра уступает лучшим ЗУ США, все же она оказалась пригодной для использования в бетоне. При замене 30% цемента ЗУ к возрасту менее одного года прочность бетона не уступает прочности бетона на одном цементе. П. Зильберфарб

1715. Новый высокоогнеупорный бетон. Я н к е л е в Л. Ф., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1956, № 3, 30—32

Приводится описание новой разновидности огнеупорного бетона, предназначенного для службы при т-рах >1000° и изготовляемого на основе глиноземистых вяжущих и огнеупорных заполнителей. При использовании шамотного заполнителя и глиноземистого цемента максим. т-ра применения равняется 1350°. При употреблении в качестве заполнителя силлиманита, хромита, хромомагнезита, карборунда и корунда максим. т-ра применения на 100—200° выше. При использовании в качестве вяжущего C_3A_5 максим. т-ра применения выше, чем при глиноземистом цементе, примерно на 250°, и достигает 1700°. Срок схватывания нового вяжущего равен 3—4 час. Интенсивность роста прочности такая же, как и у глиноземистого цемента. Усадка под нагрузкой в 0,5—1,0 *кг/см²* при 1600—1725° примерно равна 3%, а при использовании в качестве заполнителя плавленого глинозема практически равна нулю. Предельная прочность при сжатии составляет 175—245 *кг/см²*. Бетон обладает высоким сопротивлением против истирания. Коэфф. теплопроводности для бетона с корундовым заполнителем (γ_0= 2500 *кг/м³*) равен 2,0 и 2,8 *ккал/м час град* при 500° и 1500°. Коэфф. термич. расширения в интервале т-р от нуля до 1400° равен от 2,5 до $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ на 1°. Термостойкость бетона исключительно высокая. Расход вяжущего составляет в зависимости от зернового состава заполнителя 400—480 *кг/м³* и заполнителей — 1,2 *м³/м³* бетона. Бетон применяется для огнеупорной футеровки металлургич. печей, нагревательных колодцев и разных трубчатых печей с особо суровыми температурными условиями службы, форсуночных и фурменных блоков, зоны спекания цементнообжигательных вращающихся печей и пр. Е. Штейн

1716. Неоднородность бетонных смесей, применяемых для бетонирования шоссейных дорог. Часть II. В о л с о м, Д ю т р о н (L'hétérogénéité des mélanges destinés à l'exécution des chaussées en béton de ciment. V o l s o m E. v a n, D u t r o n R.), Rev. gén. routes et aérodr., 1956, **26**, № 291, 65—66, 69—76, 79—84 (франц.)

Исследования производились в лаборатории и на строительстве. В лаборатории изучали влияние типа бетономешалки на степень однородности бетонной смеси. На строительстве исследовали влияние состава бетона на однородность бетонной смеси на выходе из бетономешалки и при укладке. Исследования показали важность получения однородной бетонной смеси во избежание значительных отклонений в удобообрабатываемости, плотности и прочности бетона. Дана оценка трем типам бетономешалок. Установлено, что даже при изготовлении бетонной смеси в наилучшей бетономешалке, бетонная смесь получается недостаточно однородной. Однако отклонения в составе бетонной смеси не влияют на прочность бетона. Неоднородность бетонной смеси возрастает с увеличением максим. размера заполнителей. Неоднородность бетонной смеси не увеличивается в процессе ее транспортирования с центрального бетонного з-да к месту укладки и в процессе укладки в опалубку. Часть I см. РЖХим, 1956, 69222. И. Смирнова

1717. Исследование результатов испытаний бетонов с применением пуццоланы. Т а к а х а с и (ポゾランを使用したコンクリートの配合試験·高橋和雄), 岩手大學農學部報告, Иватэ дайгаку ногакубу, хококу J. Fac. Agric. Iwate Univ., 1956, **2**, № 4, 494—501 (япон.; рез. англ.)

Исследовалось влияние пуццоланы (П) на удобообрабатываемость и прочность бетона (Б). При замещении 10—15% цемента П улучшается удобообрабатываемость Б. Оптимальное кол-во П, вводимой в Б, 20%. Прочность на сжатие Б, содержащего П, в первые сроки твердения (7—28 дней) ниже, чем у Б без пуццоланы, но к 3 месяцам прочность Б с 10—20% П приближается к прочности Б, не содержащего П. М. Степанова

1718. Факторы, оказывающие влияние на подвижность бетонной смеси при перекачивании насосами. М и л л е р (Factors affecting pumpability of concrete. M i l l e r A. E.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, **27**, № 7, News Letter, 5—6, 8 (англ.)

Все бетонные смеси, подлежащие перекачиванию насосами, должны быть пластичными и удобоформуемыми. Наиболее удобными для парекачивания считаются те смеси, которые характеризуются пластичностью Sl-5—10 *см* по конусу. Однако измерение пластичности бетонной смеси конусом не является надежным показателем удобоформуемости и подвижности ее при перекачивании насосами. При небольшом расходе цемента в бетоне для повышения пластичности его следует увеличить в нем содержание мелкого песка, проходящего через сито 50 и 100 меш. Бетонная смесь, приготовленная на заполнителях хорошего зернового состава, может перекачиваться на большие расстояния и свойства ее при этом не ухудшаются. При плохом зерновом составе заполнителей расстояние, на которое можно перекачивать бетонную смесь, сокращается. Легкие заполнители, адсорбирующие воду, пригодны для использования в бетоне при перекачке бетонной смеси насосами лишь в случае предварительного насыщения их водой. Добавки, повышающие пластичность и удобоформуемость бетона и снижающие водоотделение, увеличивают подвижность бетонной смеси и позволяют перекачивать его на большие расстояния. При введении воздухововлекающих добавок не следует допускать значительного сокращения содержания песка в смеси, так как это может ухудшить ее подвижность. Существенных потерь воздуха и бетонной смеси при перекачивании не происходит. В жаркую погоду во избежание снижения пластичности бетона рекомендуется трубопровод покрывать влажным мешочным полотном. При перекачивании бетонной смеси в холодную погоду (6° и менее) должны быть приняты меры защиты бетона от охлаждения. Желательно по трубопроводу, раньше чем перекачивать бетонную смесь, пропускать пар или горячую воду. П. Зильберфарб

1719. Дискуссия по статье: Макнотон и Хербич «Случайный» воздух в бетоне». П ь ю, С к р и п ч е р (Discussion on «Accidental», air in concrete» by M. F. M a c n a u g h t o n J o h n B. H e r b i c h. P u g h W. L., S c r i p t u r e E. E., J r), J. Amer. Concrete Inst., 1955, **27**, № 4, Part 2, Disc. 51-13, 284-1—284-2 (англ.)

Бетонная смесь, перемешанная без каких-либо воздухововлекающих добавок, содержала до 14% вовлеченного воздуха, в то же время песок, доставленный из того же месторождения, не обладал воздухововлекающими свойствами. Предполагается, что воздухововлекающие свойства песка одного и того же месторождения зависят от различных условий его хранения и воздействия на него атмосферных осадков и энергии солнца. К РЖХим, 1955, 35109. В. Горшков

1720. **Краткое исследование состава бетонов. Вилагут-Гитарт** (Breve estudio sobre dosificación de hormigones. Vilagut Guitart Fernando), Cemento-hormigón, 1954, **20**, № 242, 172—178, № 244, 301—305, № 245, 343—351 (исп.)

Рассматриваются способ и условия вибрирования бетона, отмечается влияние вибрирования на качество бетона.

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 32283. Е. Стефановский

1721. **Проектирование состава бетона с применением небольшого количества фракций заполнителей. Лэмпицкий** (Projektowanie betonu z nielicznych frakcji kruszywa. Łempicki Jerzy), Inz-ia i budown., 1955, **12**, № 10, 338—343 (польск.)

На основании проведенных опытов утверждается, что наиболее обоснованным методом проектирования состава бетона в случае одновременного проектирования также и зернового состава заполнителей является метод Фори (Faury. Le Béton. Paris, 1946). С. Кржеминский

1722. **Отчет о морозостойкости бетонов и о выборе состава бетона.**—(Rapport sur la gèlivité des bétons et sur la définition de la composition des bétons.—), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 485, 40, 52 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 69223.

1723. **Влияние зернового состава и максимальной крупности зерен на прочность бетона. Сиксаи** (A szemszerkezet és az alkalmazott legnagyobb szemnagyság hatása a beton szilárdságara. Szikszay Gerö), Épitöanyag, 1955, **7**, № 6, 226—230 (венг.)

1724. **Бетон с добавлением сульфитной барды. Шмит** (Beton z dodatkiem wywaru siarczynowego. Szmit Andrzej), Mater. budowl., 1956, **11**, № 6, 188—189 (польск.)

Добавление сульфит-целлюлозной барды к бетону повышает его пластичность и усиливает сцепление с арматурой, понижает его водопоглощение, замедляет схватывание и твердение, уменьшает усадку, увеличивает водонепроницаемость и уменьшает об. вес. Приводятся указания о порядке применения сульфитно-целлюлозной барды. Е. Стефановский

1725. **Практика введения воздуха в бетон на основе портландцемента. Бургоа** (Práctica de la Incorporación intencional de aire al hormigón de cemento Portland. Burgoa Guillermo N.), Construcciones, 1955, **11**, № 5, 145—158 (исп.)

1726. **Способы уплотнения бетона, в частности, способы и оборудование вибрационного уплотнения. Хорш** (Betonverdichtungsverfahren insbesondere Rüttelverdichtung und Rütteleinrichtung. Horsch A.), Betonstein-Ztg, 1956, **22**, № 4, 187—189 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются методы повер ностного, наружного и станочного (объемного) вибрирования. Указывается, что вибрирование с частотой 3000 колебаний в 1 мин. на виброплощадках сверх 30 сек. неэкономично, так как не приводит к повышению плотности и прочности. Особое внимание уделяется нагружению поверхности уплотняемого изделия дополнительным грузом и качеству форм. В частности, указывается, что деревянные формы при вибрации амортизируют колебания, придаваемые бетонной смеси, и поглощают большую часть энергии виброустановки. Е. Штейн

1727. **Легкий бетон из шлакового раствора. Терещенко В., Неклюдова Г.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 29—30

Установлена возможность получения виброуплотненных пеноактивизированных легкобетонных изделий с об. весом в высушенном состоянии 1040—1620 *кг/м*³ и пределом прочности при сжатии 7—152 *кг/см*² при расходе портландцемента 68—123 *кг/м*³, извести 26—38 *кг/м*³, активизированного на бегунах в течение 12 мин. гранулированного доменного шлака 377—683 *кг/м*³, $CaCl_2$ 1,5% от веса граншлака и шлаковой пемзы (γ_0= 1500 *кг/м*³) 580—630 *кг/м*³. В качестве пенообразователя применялся дегтеизвестковый пластификатор «ДИ ЮЖНИИ». Е. Штейн

1728. **О выборе методов уплотнения в производстве известково-песчаных автоклавных бетонов. Болквадзе Л. С.,** (კირქვიშოვანი ავტოკლავური ბეტონების წარმოებაში შემკვრივების მეთოდების შერჩევის შესახებ. ბ ო ლ ქ ვ ა ძ ე ლ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1956, **17**, № 2, 119—125 (груз.; русс.)

Исследовано влияние методов уплотнения на прочность и плотность известково-песчаных автоклавных бетонов, изготовляемых как на гидратной, так и на молотой негашеной извести. Установлено, что по степени эффективности методы уплотнения располагаются в следующем порядке: центрифугирование, прессование, вибрирование, трамбование, литье. Рекомендуется применять метод центрифугирования при произ-ве несущих элементов (фундаментных блоков, пустотелых колонн и столбов, балок и т. д.) и профилированных изделий (ступеней, труб, и т. д.), к которым предъявляются повышенные требования по прочности и плотности. Методы вибрирования и литья рекомендуется применять при произ-ве крупноразмерных изделий с пределом прочности при сжатии 100—400 *кг/см*², метод прессования — при произ-ве мелких изделий простой конфигурации (фасадные плиты, плиты для полов и др.); метод трамбования при произ-ве изделий из известково-песчаных автоклавных бетонов применять не рекомендуется. Е. Штейн

1729. **Бетонные блоки на портландцементе в плотине. Андерсен** (Portland-cement-beton i havvand. Andersen Ib), Beton-teknik, 1956, **22**, № 1, 37—41 (дат.; рез. англ.)

В Дании в 1890 г. была выстроена плотина с возведением некоторых элементов ее, предназначенных для службы в морской воде, из бетонных блоков с применением портландцемента, изготовленного либо в Германии, либо в Дании. В 1954 г. при реконструкции плотины было обнаружено, что блоки хорошо сохранились и могут быть вновь использованы в строительстве этой плотины. Автор считает, что повышению долговечности бетонных блоков в морской воде способствовало предварительное выдерживание их в водн. среде на протяжении 4 месяцев. П. Зильберфарб

1730. **Легкие бетоны на искусственных заполнителях. Корнилович Ю. Е.,** Бюлл. техн информ. Гос. ком-т Сов. Мин. УССР по делам стр-ва и архитект., 1956 № 1, 25—27

Экспериментально установлено, что при использовании прочных и дешевых заполнителей прочность бетона продолжает возрастать. Существуют 3 основных вида разрушения бетонов, зависящие от величин прочности цементного камня (р-ра), заполнителей и силы сцепления между ними. Е. Штейн

1731. **Подбор оптимального содержания песка в смеси заполнителей для бетона на основе предельных кривых их просеивания. Малиновский** (Dobór optymalnej ilości piasku w kruszywie do betonu w oparciu o graniczne krzywe przesiewu. Malinowski

Roman), Inz-ia i budown., 1955, **12**, № 10, 333—337 (польск.)

Предлагается способ подбора оптимального содержания песка в смеси заполнителей для бетона с учетом факторов, рассмотренных в работах шведского исследователя Нильса Одемарка и английсого исследователя Х. Смита. Способ использует общепринятые и предусмотренные нормами предельные кривые просеивания заполнителей и связывает оптимальное содержание песка с видом бетона, его прочностью и консистенцией бетонной массы. С. Кржеминский

1732. **Прочность бетона во влажной среде. Бончек** (Wytrzymałość betonu w środowisku wilgotnym. Bączek Żenon), Inz-ia i budown., 1955, **12**, № 10, 332—333 (польск.)

1733. **Доменные шлаки в огнеупорных бетонах. Целуйко М., Лаврентьев С.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 20—21

Проведено исследование огнестойкости отвальных доменных шлаков (ОДШ) следующих разновидностей: остеклованного, пористого и плотнокристаллич., а также, для сравнения, гранитного и шамотного щебня. Прочность ОДШ при воздействии т-р до 900° увеличивается, что объясняется кристаллизацией шлакового стекла и криптокристаллич. в-ва и увеличением вязкости шлакового камня. После 5- и 10-кратного обжига при 900° прочность бетона на ОДШ уменьшается почти в той же степени, как и в случае шамотного заполнителя. Огнеупорные бетоны для т-р до 900° изготавливаются в настоящее время только с ОДШ. Состав бетона марок от «100» до «140» (в объемн. ч.): портландцемент «400» 1,0, тонкомолотый граншлак 0,4, отсев ОДШ крупностью до 5 *мм* 1,8—2,0, ОДШ крупностью 5—40 *мм* 2—2,4. В. Злочевский

1734. **Вклад промышленности строительных материалов в индустриализацию строительства. Керамические заполнители для легких бетонов. Шетцер** (Beiträge der Baustoffindustrie zur Industrialisierung des Bauens. Keramische Zuschlagstoffe für Leichtbeton. Schätzer Léon), Silikattechnik, 1956, **7**, № 6, 224—226 (нем.)

Свойства и технология произ-ва искусств. пористых заполнителей: вспученных сланцев и глин (керамзита) и обожженных керамич. пустотелых гранул (глобулита). Е. Штейн

1735. **Смешивание мелкого и крупного песка. Чатурведи, Гупта, Миттал** (Blending fine with coarse sand. Chaturvedi D. C., Gupta G. C., Mittal S. K.) Indian Concrete J., 1956, **30**, № 2, 46—48 (англ.)

Проведены опыты по изучению влияния смеси мелкого и крупного песка в различных соотношениях на прочность р-ра и бетона. В опытах использовалась одна проба крупнозернистого песка (модуль крупности 3,47) и две пробы мелкого песка (модуль крупности 0,56 и 1,8), не рекомендуемые для использования в бетоне и даже в р-ре. Для каждой пробы песка (естественного и полученного смешением) определялись об. вес, пустотность, зерновой состав и модуль крупности, а также прочность р-ров составов 1 : 3 и 1 : 6 (цемент : песок) и бетона разных составов (В/Ц=0,575—0,725) в возрасте 28 суток. Опыты показали, что использование смешанных в надлежащей пропорции песков повышает плотность, удобоформуемость и прочность р-ра и бетона и одновременно снижает его стоимость. П. Зильберфарб

1736. **Сцепление битумных покрытий с огрунтованными бетонами. Мазур, Карабон** (Przyczepność powłok bitumicznych do betonów gruntowanych. Mazur Stanisław, Karabon Bohdan), Mater. budowl., 1955, **10**, № 2, 44—46 (польск.)

Были проведены опыты, имевшие целью усилить сцепление битумных покрытий с влажным бетоном путем покрытия (огрунтовки) поверхности бетона омыленной горной смолой и р-ром горной смолы в бензоле. Горная смола является составной частью битума бурого угля. Битумы, полученные из польских бурых углей, содержат 30—65% смол. Горная смола представляет собою отход произ-ва, получаемый при очистке горного воска. Исследования проводились на образцах-восьмерках из цементного р-ра состава 1 : 3. При изготовлении восьмерок в формы, в наиболее узкой их части, закладывали перегородки из жести, что позволяло получать одновременно 2 половинки восьмерки. Эти половинки в дальнейшем склеивались строительным битумом. Опыты показали, что грунтовка омыленной горной смолой и бензоловым р-ром горной смолы значительно повышает сцепление строительного битума с влажным бетоном. С. Кржеминский

1737. **Новый изоляционный материал. Либерман А.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 28—29

Шерстебетон — новый изоляционный материал, изготовляют из гранулированной минер. ваты и вяжущих: цемента, гипса, глины. Об. вес шерстебетона на цементе составляет 500—700 *кг/м*^{3}, его коэфф. теплопроводности 0,12—0,16 *ккал/м час град*, предел прочности при сжатии 5—10 *кг/см*^{2}, влажность 7%, водопоглощение 60—65%. Расход материалов для изготовления шерстебетона с об. в. 600 *кг/м*^{3}: гранулированная вата 300—310; цемент 200, мелкий песок 80—100, вода 580—600. Изделия из шерстебетона изготовляются в формах. Твердение происходит при т-ре 15—20° в течение 3—4 дней. И. Берней

1738. **Опытная станция предварительно напряженного бетона. Кайфаш** (Stacja doswiádczalna betonu sprężonego. Kajfasz Stanisław), Inz-ia i budown., 1956, **13**, № 5, 201—205 (польск.)

1739. **Предварительно напряженный бетон. Райт** (Prestressed concrete. New developments here and abroad. Wright C. E.), Rock Prod., 1956, **59**, № 2, 196, 200, 204, 206, 208, 210 (англ.)

Отчет о конференции по предварительно напряженному бетону в США. В. Злочевский

1740. **Эксплуатация бетонных заводов. Николсон** (Plant maintenance. Nicholson Jas A.), Rock. Prod., 1956, **59**, № 2, 187—188, 190, 194 (англ.)

Рассмотрены некоторые вопросы эксплуатации бетонных з-дов. В. Злочевский

1741. **Автоматический бетонный завод. Ленхарт** (Push — button ready mixed concrete batching plant. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1956, **59**, № 2, 180 -181 (англ.)

1742. **Бетономешалка для густой бетонной смеси (по данным советских журналов). Хигути, Кадзикава** (かた練りコトクリート用ミキサ. ソ連新聞の投書欄から.樋口芳朗，梶川温彦),セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 111, 32—34 (япон.)

1743. **Теплостойкость веществ, повышающих качество асфальта. Лиссант, Фарр** (Heat stability of typical asphalt antistripping compounds. Lissant Kenneth J., Farr Allen H.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 11, 2276—2278 (англ.)

В дорожном строительстве применяются добавки к асфальту, дающие возможность покрывать влажный грунт и увеличивающие устойчивость связи между асфальтом и гравием к действию влаги. При укладке эти добавки подвергаются длительному действию высокой т-ры. Изучено влияние нагревания до 92—100° в течение 1—7 суток на свойства добавок: аминопроизводного кокосового масла (I); эфира таллового масла и триэта-

воламина (II); димыла таллового масла и этиленгликоля (III); смеси димыла и диамида таллового масла и этилендиамина (IV); продукта р-ции жирной к-ты и оксиэтилэтилендиамида (V) и ряда других выпускаемых пром-стью добавок. Наибольшая теплостойкость обнаружена у II и V; действие III и IV сильно ослабляется после нагревания. Ослабление действия добавок связано с их разложением при высокой т-ре и их р-циями с компонентами асфальта (сильнее в смесях с асфальтами, имеющим более кислый характер). И. Слоним

1744 К. Портландцемент. Химия производства портландцемента. I. Каллаунер (Portlandcement. A portlandcement gyártási kémiája. I. Kallauner O. Ford. Budapest, E. M. Dok. Váll., 1955 [1956], 125 1.) (венг.)

1745 К. Проектирование состава бетона. Клюз, Эйман (Projektowanie betonów. Kluz Tomasz, Eyman Krystian. Warszawa, Budown. i Archilek., 1954, 200 s.) (польск.)

Излагается метод точного определения состава бетона по аналитически-эксперим. способу, основанному на общих принципах технологии бетона и оригинальных исследованиях, выполненных В. Пашковским. В основу метода кладут эксперим. определение удобообрабатываемости бетона с учетом кол-ва пустот в свежей бетонной массе и их влияния на прочность бетона. Работа предусматривает проектирование состава высокопрочного бетона для предварительно напряженных конструкций и для изделий заводского изготовления. J. Nechay

1746 К. Железобетон. Геррен (Traité de béton armé. Guerrin André-Louis. Paris. Dunod., 1955, xii. 316, p., ill., 2700 fr.) (франц.)

1747 Д. Влияние химических примесей в карбонатном сырье на скорость седиментации шламов, полученных при каустификации содовых растворов известью. Ривный Б. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1956

1748 Д. Экспериментальное исследование возможности регулирования свойств газобетона. Ерофеева Е. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1956

1749 Д. Изучение структурно-механических свойств строительных растворов. Жигалкович В. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН БССР, Минск, 1956

1750 П. Производство состава для вспенивания цементных растворов. Судзуки （セメント起泡剤製造法．鈴木信一）, Судзуки Синъити]. Япон. пат. 4938, 09.08.54

В качестве пенообразователя применяли сульфитный щелок, но добавление к цементу сульфитного щелока даже в небольшом кол-ве весьма сильно затрудняет затвердевание цемента. Известно, что пенообразующая способность сульфитного щелока зависит от содержания в нем лигносульфокислот и их солей. Таннилы, органич. к-ты, альдегиды, сахариды и фуминовые в-ва, содержащиеся в сульфитном щелоке, оказывают вредное влияние на гидратацию цемента. Патентуемый метод произ-ва пенообразователя заключается в том, что для устранения указанных выше недостатков к сульфитному щелоку добавляют р-р поливинилового спирта и затем слабый окислитель. Чтобы нейтрализовать всю массу и удалить кислотный остаток SO_4 добавляют карбид кальция или же гашеную известь и затем фильтруют. М. Гусев

1751 П. Производство белого портландцемента. Иосиока (白色ポルトランドセメントの製造法．吉岡峻一）[小野田セメント株式會社, Онода сэмэнто кабусики кайся]. Япон. пат. 7591, 18.11.54

Патентуемый метод получения портландцемента повышенной белизны заключается в том, что портландцементный клинкер, нагретый до 900—1250°, подвергают быстрому охлаждению в воде. При естественном охлаждении степень белизны цемента равна 8,8, а при быстром охлаждении водой она увеличивается до 9,2—9,4. Опыты проводились и с клинкером, нагретым до 1250, 1350 и 1450°. При нагреве до 1250° с последующим быстрым охлаждением водой белизна цемента была значительно выше, чем при нагреве до 1350 и 1450°. М. Гусев

1752 П. Использование пыли цементных заводов. Цумура, Тюдо （濕式セメント工場に於けるダストの處理法．津村宗治，中堂昭）大阪窯業セメント株式會社 [Осака ёгё сэмэнто кабусики кайся]. Япон. пат. 2038, 26.03.55

Для замедления схватывания смеси, состоящей из цемента и пыли, улавливаемой в произ-ве цемента, рекомендуется добавление мелассы в кол-ве 0,03% от веса пыли. М. Гусев

1753 П. Способ изготовления изделий для строительных целей. Рольф (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Bauzwecke. Rolf Gerhard). Пат. ГДР, 10635, 17.10.55

Строительные детали готовятся из предварительно обработанных разб. к-тами наполнителей — щебня, цемента, шлака, золы, вулканич. пород — путем смешивания их с синтетич. связующими в-вами — аминопластами, фенопластами, протеинпластами или сложными эфирами. Смешивание производится в спец. камере при pH равном 5,5—6,5. Из подготовленных указанным способом масс готовятся изделия прессованием при давл. 30—50 $кг/см^2$, холодным или горячим литьем. Соотношение между наполнителем и колл. кремнекислотой должно быть 1 : 1. Конц-ия кремнекислоты должна составлять 5%. Связующие в-ва — производные ряда акриловых к-т или каучук — растворяются в спирте или углеводороде, или применяются в виде водн. дисперсий с pH 5,5—6,5. М. Фогельзанг

1754 П. Строительная деталь. Кунц, Хаузер (Bauelement. Kunz Albrecht, Hauser Carl). Швейц. пат. 289616, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5874 (нем.)]

Строительная деталь состоит из затвердевшей смеси (в %): напр., туфового щебня 60, песка 28 и цемента 12. Е. Штейн

1755 П. Способ изготовления строительных плит. Цоллингер, Цоллингер (Verfahren zur Herstellung von Bauplatten und nach dem Verfahren hergestellte Bauplatte. Zollinger Rudolf, Zollinger Rudolf M.) [Minhardt & Fischer Kommandit. Ges.]. Пат. ФРГ 878917, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5628 (нем.)]

Слой минер. строительного материала, как, напр. цемента, гипса, ксилолита и т. п., соединяется по меньшей мере с одной плитой из органич. волокнистых материалов методом литья и (или) прессования. Минер. строительный материал может быть также залит в зазор между двумя плитами из органич. волокнистых материалов. Е. Штейн

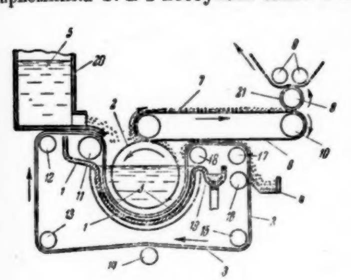
1756 П. Приготовление масс на основе цемента Сореля для устройства маскировочных покрытий. Мейер (Verarbeitung sogenannter Sorelzementgrundlagen zu Tarnanstrichen. Meier Egon) [Deutsche Magnesit A.-G.]. Пат. ФРГ 937155, 29.12.55

Приготовление массы на основе магнезиальных цементов под маскировочные покрытия заключается в приготовлении ее из р-ра $MgCl_2$ и обожженного магнезита с красителями и другими добавками. Получаемая смесь, пастообразной консистенции, или консистенции, подго-

товленной для намазывания или набрызгивания, наносится на маскируемые объекты (дороги или железнодорожные пути). Е. Штейн

1757 П. Машина для производства асбестоцементных труб и плит. Синоцука, Танабэ (石綿の如き纖維質物及セントより成る管狀又は板狀體製造裝置．篠塚實，田邊清），日本 エタニツ トパイプ 株式會社, [Нихон этанитто пайпу кабусики кайси]. Япон. пат. 3238, 14.05.55

Аппарат состоит из ванны *1*, цилиндра *2*, помещенного в ней, бесконечной ленты *3*, вращающей цилиндр, приемника *4*. В *1* поступает смесь *5* из асбеста, цемента и воды, которая при помощи всасывающей помпы, вмонтированной в *2*, из *1* поднимается по *2* и при помощи бесконечной ленты *6* в виде тонкого слоя *7* подается по центральному валку *8*, который вращается между валками *9* и *10*, при этом подаваемая масса уплотняется. *3* проходит по валкам *11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18* и между *16* и *4*. Аппарат имеет сливной бак *19* и бак *20* для смеси *5* и скалку *21* для формовки труб. М. Гусев



1758 П. Способ изготовления строительных материалов для дорог (Verfahren zur Herstellung von Baustoffen für Straßen u.dgl.) (Zeller & Gmelin). Австр. пат. 180031, 25.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5702 (нем.)]

Строительные материалы для дорог производятся применением эмульсий битуминозных материалов и минер. наполнителей. Одно- или многофракционные наполнители подвергаются при этом предварительной обработке, заключающейся в сбволакивании сухого или влажного наполнителя щелоком фенолята и затем в смешивании с эмульсией битуминозных материалов. Е. Штейн

1759 П. Приспособление для изготовления бетонного винтового лотка. Шульце (Vorrichtung zum Herstellen von Beton-Wendelrinnen. Schulze Wolfgang) [VEB Maschinen- und Apparatebau Staßfurt]. Пат. ГДР 10999, 21.12 55

Предлагается цилиндрич. форма (Ф) для изготовления бетонного лотка к винтовому отстойнику, отличающаяся тем, что верхние ребра Ф выполнены в соответствии с шагом винта. В Ф имеется вертикальная промежуточная стенка, расположенная на верхней и нижней разделительных участках винта. В цилиндрич. Ф вкладывается Ф для образования основания лотка, кривизна поверхности которой совпадает с шагом винта. Е. Штейн

См. также: 1235, 1246, 1266, 3221, 3345

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

1760. Кристаллизация и возгонка примесей воздуха в регенераторах воздухоразделительных установок. Густов В. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та кислород. машиностр., 1956, 1, 3—21

Проанализированы процессы кристаллизации и возгонки примесей воздуха в регенераторах с насадкой в виде дисков из алюминиевой рифленой ленты. Сделаны следующие выводы: 1) уменьшение высоты диска облегчает унос кристаллов, оставшихся на поверхности после прохождения воздуха, обратным потоком газа; 2) уменьшение тепловой нагрузки, приходящейся на единицу веса диска в зоне вымораживания CO_2 или влаги, облегчает унос обратным потоком газа оставшихся кристаллов; 3) с уменьшением высоты диска возрастает допустимая уд. тепловая нагрузка на диск в зоне вымораживания CO_2 или влаги; 4) с уменьшением разности между т-рами обратного потока газа и диска при холодном дутье улучшаются условия уноса кристаллов обратным потоком газа; 5) при постоянной уд. тепловой нагрузке на диск и данной характеристике насадки повышение давления воздуха облегчает унос кристаллов обратным потоком газа. Ю. Петровский

1761. Гелиевый ожижитель. Чампин (Helium liquefier. Champine George), Minnesota Technolog. 1956, 36, № 6, 354—359 (англ.)

Описана схема установки для сжижения гелия, включающей типовой ожижитель системы Коллинса (РЖХим, 1955, 52697). Давление сжатого гелия 16 *ата*, производительность установки 2 или 4 *л/час* жидкого гелия (последняя — в случае применения жидкого азота для предварительного охлаждения сжатого гелия). Жидкий гелий хранится в вакуумных сосудах емкостью 25 *л*, охлаждаемых жидким азотом, причем ежесуточно испаряется 150 *см*³ жидкости. Указаны области физ. исследований с применением жидкого гелия. Ю. Петровский

1762. Производство сухого льда. Митчелл (The production of dry ice. Mitchell Terry), World Refrig., 1956, 7, № 6, 316—318 (англ.)

В юго-восточной части штата Колорадо (США) создан з-д по произ-ву сухого льда на базе природных источников CO_2. Газ подается бустер-компрессором под давл. 1,75 *ати* по трубопроводу диам. 200 *мм* и протяженностью 8 *км* к з-ду, где подвергается предварительному охлаждению обратным потоком CO_2, в результате чего из газа частично выделяется влага. Затем CO_2 сжимается 2-цилиндровыми компрессорами до давл. 17,5 *ати*, охлаждается в водяных холодильниках и проходит через 4 фильтра для удаления масла. Очищ. CO_2 сжимается в вертикальном кожухотрубном конденсаторе, охлаждаемом аммиаком, кипящим при —33,5°; жидкая CO_2 собирается в ресивере и через теплообменник, охлаждаемый обратным холодным (—73°) потоком газообразной CO_2, поступает в 2 пресса, где расширяется в спец. камеры: ~42.5% CO_2 превращается при этом в сухой лед, который прессуется под давл. 170 *кг/см*² в блоки толщиной 280 *мм*; испаряющаяся CO_2 выходится через теплообменники во всасывающую линию компрессоров. Производительность каждого пресса 25 *т* сухого льда в сутки. Полученные блоки распиливаются на куски размером 250 × 250 × 280 *мм*, поступают на конвейер, где упаковываются в бумагу, а затем в спец. тару для транспортировки. Ю. Петровский

1763 К. Получение кислорода [Учеб. пособие для производ.-техн. курсов и техн. школ мастеров]. Изд. 2-е, перераб. и доп. Глизманенко Д. Л. М. Гос. химиздат, 1956, 436 стр., илл., 8 р. 30 к.

---

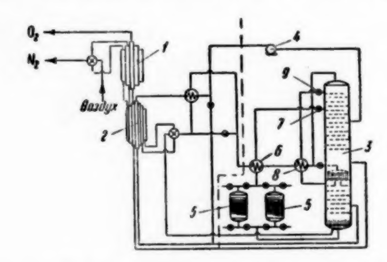
764 Д. Адсорбция криптона из тока гелия. Шевелев Я. В. — Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-физ. ин-т, М., 1956

1765 П. Процесс производства кислорода. Джении, Шейбел (Process of producing oxygen. Jenny Frank J., Scheibel Edward G.), Канад. пат. 519575, 13.12.55

Установка для произ-ва газообразного O_2 методом ректификации жидкого воздуха в 2-колонном аппарате отличается применением промежуточного охлаждения и детандера. Воздух сжимается до давл. 4,9—5,9 *ати* и при т-ре 21—43° поступает в предварительный теплообменник, где охлаждается до т-ры (—12°) — (—15°), освобождаясь при этом от основного кол-ва влаги; теплообменник 3-ходовой, причем потоки воздуха и N_2 периодически переключаются. Затем воздух охлаждается в испарителе хладоагента внешнего цикла и поступает в 4-секционный основной теплообменник, на холодном конце которого поддерживается средняя температурная разность в 2,8—5,6°, что гарантирует достаточно совершенную очистку воздуха от CO_2 и возможность удаления образовавшихся отложений обратным потоком N_2. Очищ. и охлажд. воздух поступает в нижнюю колонну аппарата двойной ректификации, из-под крышки конденсатора которого отбирается до 15% газообразного N_2 для расширения в детандере: часть этого газа нагревается в отдельном канале основного теплообменника и, после смешения с остальным кол-вом N_2, поступает в детандер. Поток расширенного N_2 присоединяется к N_2, выходящему из верхней колонны, с которым он и выводится из установки через переохладители и теплообменники. Газообразный O_2 выводится по отдельным каналам основного и предварительного теплообменников без переключений, что исключает его загрязнение. Ю. Петровский

1766 П. Производство кислорода сжижением и ректификацией воздуха. Джонсон (Production of oxygen by liquefaction and rectification of air. Johnson Evan A., Jr) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США, 2715323, 16.08.55

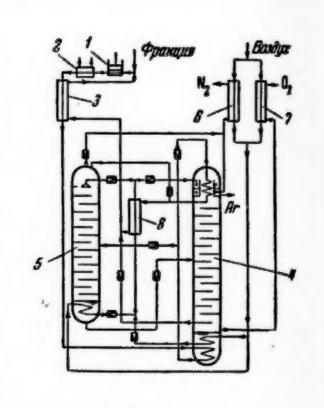
Установка для разделения воздуха (В) методом глубокого охлаждения отличается системой дополнительной очистки В. Сжатый В охлаждается в регенераторах-рекуператорах *1* и *2*, где одновременно происходит осушка В и очистка его от CO_2; удаление отложений с поверхности охлаждения производится путем периодич. переключений потоков сжатого В и азота, идущего из



аппарата двойной ректификации *3*. Через *1* и *2* кислород выводится без переключений и потому не загрязняется. Весь поток сжатого В направляется из *2* в куб нижней колонны аппарата *3*, где он барботирует через слой жидкости, обогащенной кислородом; при этом из В удаляются остатки CO_2, не выделившиеся в *1* и *2*. Из пространства между тарелками, примыкающими к кубу нижней колонны, отбирается часть В для расширения в турбодетандере *4*; предварительно часть этого В нагревается в *2*, затем смешивается со второй частью В для получения нужной т-ры и поступает в *4*, а оттуда — в верхнюю колонну аппарата *3* Жидкость из куба нижней колонны через переключающиеся адсорберы *5*, переохладитель *6* и дроссельный вентиль *7* направляется в верхнюю колонну; туда же вводится жидкий азот из карманов конденсатора после переохлаждения в теплообменнике *8* и дросселирования через вентиль *9*. Ю. Петровский

1767 П. Процесс и аппаратура для получения аргона. Беккер, Вухерер (Process of and apparatus for the production of argon. Becker Rudolf, Wucherer Johannes) [Ges. fuer Linde's Eismaschninen A.-G.]. Пат. США 2728205, 27.12.55

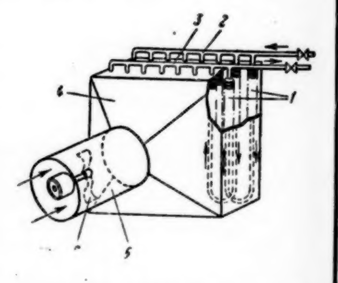
Описана технологич. схема переработки Ar-фракции, отобранной из воздухоразделительного аппарата и содержащей Ar и приблизительно равные кол-ва кислорода и азота. Фракция сжимается в компрессоре *1*, охлаждается в водяном холодильнике *2* и теплообменнике *3*, после чего поступает в змеевик испарителя колонны *4*, где сжижается и затем распределяется по двум направлениям: одна часть поступает в колонну *5*, а другая используется как хладоагент в конденсаторе колонны *4*. Нижний продукт колонны *5*, представляющий смесь Ar и кислорода, переводится для дальнейшего разделения в *4*, дистиллатом которой является Ar, нижним продуктом — кислород. Для компенсации холодопотерь и регулирования теплового режима ректифи-



кации служит воздушный цикл. Сжатый воздух охлаждается в теплообменниках *6* и *7* и разветвляется на два потока: один из них направляется в змеевик испарителя колонны *4*, а другой — в змеевик испарителя колонны *5*, где происходит сжижение воздуха, после чего он проходит теплообменник *8* и вновь распределяется по двум направлениям: часть жидкого воздуха непосредственно вводится в качестве флегмы в *5*, а другая часть используется как хладоагент в конденсаторе колонны *4*, откуда выводится через *6*; через *7* выводится кислород из *4*. Дистиллат колонны *5* частично выводится через *6*, а частично присоединяется к потоку фракции, направляющемуся из конденсатора колонны *4* через *8* и *3* во всасывающую линию компрессора *1*. Аргон из *4* отбирается в жидком состоянии. Ю. Петровский

1768 П. Испарение сжиженных газов. Монро, Фрейд (Vaporisation of liquefied gases. Monroe Adam Gregory, Freud Anton Walter) [The British Oxygen Co. Ltd.]. Пат. США 2729074, 3.01.56

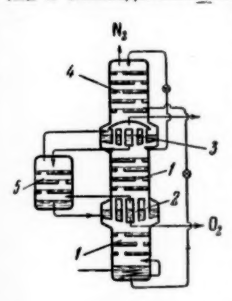
Конструкция газификатора для испарения и нагревания сжиженных газов (напр., жидких кислорода и азота) отличается применением атмосферного воздуха в качестве теплоносителя. Газификатор состоит из ряда U-образных трубок *1* с наружными ребрами, концы которых объединены входным *2* и выходным *3* коллекторами для газифицируемой жидкости. Трубки заключены в кожух *4*, к торцевой поверхности которого примыкает камера *5* с расположенным в ней вентилято-



ром *6*. Вентилятор *6* направляет воздушный поток перпендикулярно осям трубок *1*. Во избежание вымерзания влаги на наружной поверхности труб, что привело бы к ухудшению условий теплообмена, понижение т-ры воздуха не должно превышать 5°. Соотношение наружной (с ребрами) и внутренней поверхностей трубок *1* не ниже 10 : 1. Если необходимо значительно перегреть пары, то устанавливаются двойные U-образные трубки, а поток жидкости периодически переключают, изменяя направление его течения; это полностью устраняет возможность образования наледи на поверхности трубок. Ю. Петровский

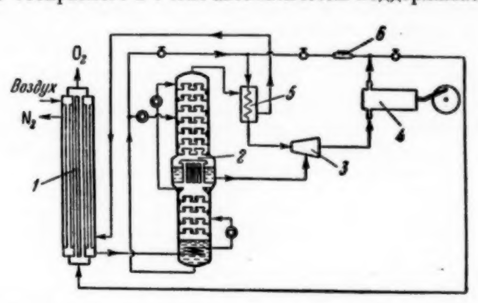
1769 П. Воздухоразделительный аппарат. Я м а у т и (重複熱交換式精溜裝置.山内武), 株式會社神戸製鋼所, [Кабусики Кайся Эдо Сэйкосё]. Япон. пат. 2823, 24.05.54

Патентуется устройство воздухоразделительного аппарата, допускающего осуществление процесса ректификации жидкого воздуха под давлением более низким, чем в обычном аппарате двойной ректификации. Сжатый и охлажденный воздух поступает в куб нижней колонны *1*, снабженной дополнительным конденсатором-испарителем *2*, в трубках которого образуется флегма, необходимая для ректификации в *1*; азотная флегма образуется в основном конденсаторе-испарителе *3*, разделяющем нижнюю *1* и верхнюю *4* колонны воздухоразделительного аппарата. В *1* в результате предварительной ректификации получают жидкий азот (дистиллат) и жидкость, обогащенную до 35—40% кислорода (нижний продукт). Из карманов конденсатора *3* азотная флегма направляется на орошение *4*, куда поступает также жидкость с 35—40% кислорода из куба нижней колонны *1*. В *4* получают газообразный азот (дистиллат) и жидкость, богатую кислородом, которая накапливается в межтрубном пространстве конденсатора *3* и является хладоагентом, обеспечивающим конденсацию азота в трубках. Дальнейшая ректификация этой жидкости происходит в дополнительной колонне *5*, нижним продуктом которой является кислород, стекающий в межтрубное пространство *2*; образующиеся здесь пары кислорода возвращаются в *5*. Жидкий кислород выводится в качестве продукта. Снижение давления ректификации в *1* достигается за счет применения в *3* жидкости, кипящей при более низкой т-ре, чем чистый кислород, который выполняет роль хладоагента в *2*, где происходит сжижение паров с повышенным содержанием кислорода. Ю. Петровский



1770 П. Способ и устройство для нагнетания летучих жидкостей. С т и л (Method and apparatus for pumping volatile liquids. S t e e l e A r t h u r E.) [Air Products Inc.]. Пат. США 2730870, 17.01.56

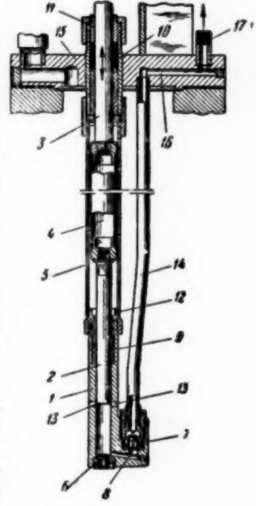
Описана система вывода жидкого кислорода (ЖК) под давлением из воздухоразделительной установки с жидкостным насосом, отличающаяся способом переохлаждения ЖК перед поступлением его в насос. Сжатый воздух охлаждается в теплообменнике *1* и поступает в аппарат *2* двойной ректификации; в верхней колонне аппарата *2* получают чистый ЖК в межтрубном пространстве конденсатора и газообразный азот. ЖК подводится к инжектору *3*, где он смешивается с переохлажденным ЖК, в результате чего давление ЖК повышается при практически неизменной т-ре, и на входе в насос *4* поток ЖК оказывается переохлажденным. Из *4* под высоким давлением ЖК направляется в *1*, где газифицируется, нагревается и поступает в баллоны. Часть ЖК под высоким давлением направляется в переохладитель *5*, через который проходит поток газообразного азота, направляющийся в *1*. Давление отбираемого в *5* ЖК автоматически поддерживается



постоянным регулятором *6*; из *5* переохлажденный ЖК направляется в *3*. Во время пуска установки до момента, пока на выходе из *4* будет получена требуемая т-ра, к *3* подводится кислородная жидкость из испарителя нижней колонны. Ю. Петровский

1771 П. Устройство для нагнетания летучей жидкости. Р и д (Apparatus for pumping a volatile liquid. R i e d e P e t e r M.), [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2730957, 17.01.56

Насос для нагнетания под высоким давлением сжиженных газов состоит из цилиндра *1*, плунжера *2*, связанного со штоком *3*, промежуточной направляющей *4*, которая перемещается в стакане *5*. В открытый конец *1* ввинчен всасывающий клапан *6*, а сбоку размещен нагнетательный клапан *7*, к которому идет канал *8* из *1*. Плунжер *2* уплотняется графитовой втулкой *9*, а шток *3* — сальниковой набивкой *10*, плотность которой регулируется гайкой и буксой *11*. Для выхода газов, попадающих в стакан *5*, служит отверстие *12*. В *1* также имеются отверстия *13*, которые при нагнетании перекрываются *2*; когда *2* занимает верхнее мертвое положение, отверстия *13* открываются: это гарантирует заполнение *1* жидкостью и исключает возможность образования газовой подушки. Нагнетание жидкости производится по трубке *14*, которая вварена верхним концом в опорную плиту *15*, имеющую канал *16*, заканчивающийся штуцером *17*. Насос вместе с *15* устанавливается на спец. цилиндрич. приемнике жидкости, куда она поступает из резервуара. Уровень жидкости в приемнике не должен быть выше отверстий *12* во избежание интенсивного испарения жидкости. Ю. Петровский



См. также: 526

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

1772. Определение жесткости воды, используемой для изготовления сакэ [японской водки]. Тамура,

Тэрата (酒造用水の硬度測定に就て．田村寛，寺田章），日本醸造協會雜誌，Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1954, 49, № 3, 28—29 (япон.)

Сопоставление методов мыльной пробы и трилонометрич. показало, что последний является более быстрым, легким, точным и дешевым. Син-Бен-дон

1773. Определение цианидов в промышленных сточных водах и их обезвреживание. Крынская (Oznaczanie i unieszkodliwianie cyjanków w ściekach przemysłowych. Kryńska Aleksandra), Ochrona pracy, 1955, 9, № 12, 398—401 (польск.)

1774. Статистический анализ данных определения *Coli*-бактерий. Томас (Statistical analysis of coliform data. Thomas Harold A., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 212—222 (англ.)

Предложен способ вычисления «арифметич. среднего» кол-ва *Coli*-бактерий m, характерного для данного загрязненного водотока. На основании стандартного бактериологич. исследования, состоящего в посеве нескольких серий 10-кратных разведений воды (по 3, 5 или 10 проб каждого разведения), получают наиболее вероятное число (НВЧ) (*Most probable number*) *Coli*-бактерий в определенном объеме воды. По этим данным строят логарифмич. кривую, откладывая по оси ординат значения НВЧ, по оси абсцисс — вероятность каждой позиции НВЧ, выраженную в процентах. Для вычисления m применяют ур-ние: $m = Cm_g\sigma_g^{1,15 \lg \sigma_g}$, где C — фактор, зависящий от кол-ва проб n в каждом разведении: $C = e^{-0,805/n}$; m_g — среднее геометрич. кол-во *Coli*-бактерий; σ_g — геометрич. стандартное отклонение, отражающее колебания среднего кол-ва (m_g и σ_g определяют по кривой). Показано, что функция m более правильно характеризует степень бактериального загрязнения воды и вероятность кишечных инфекций, чем средне-геометрич. кол-во или медиана. Величины m и σ_g представляют ценность при расчете и эксплуатации очистных сооружений. М. Губарь

1775. Обсуждение статистического анализа данных определения *Coli*-бактерий. Помрой (Statistical analysis of coliform data. A discussion. Pomeroy Richard), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1299—1301 (англ.)

Предложенная Томасом (см. предыдущий реферат) функция, названная «арифметич. средним» кол-вом *Coli*-бактерий (m), имеет не вполне определенное значение. Для серии <100 исследований m существенно изменяется в зависимости от метода построения кривой вероятности. Ур-ние для вычисления m выведено на основе приближенных допущений. При больших отклонениях (э) отдельных результатов исследований НВЧ величина m завышается. При бактериологич. исследовании воды целесообразнее делать больше разведений, чем увеличивать кол-во проб каждого разведения: повышение точности НВЧ в последнем варианте нередко является иллюзорным. М. Губарь

1776. Применение лаурил-сульфат-триптозного бульона в качестве среды для идентификации кишечной палочки. Бикнелл, Мидлтон, Неблетт (Lauryl sulfate tryptose broth as a presumptive and confirmatory medium for coliform organisms. Bicknell Alice K., Middleton John, Neblett Thomas). J. Amer. Water Works Assoc., 1954, 46, № 5, 481—485 (англ.)

Проведенное сравнительное исследование различных элективных сред для выращивания кишечной палочки (КП) показало преимущество лаурил-сульфат-триптозного бульона (ЛСТБ), предложенного Мелманом и Дерби (Am. J. Pub. Health, 1941, 31, 127). При применении ЛСТБ не требуется дополнительных пересевов в спец. среды для индикации КП. После инкубации посевов в ЛСТБ содержимое пробирок, где наблюдается газообразование, исследуется с применением соответствующих реактивов на: микроскопию мазка, реакцию с метиловым красным, образование ацетилметилкарбинола, образование индола и пересев 0,5 *мл* в 1,5 *мл* полужидкой цитратной среды Симмонса. Е. Дианова

1777. Исследование воды с применением мембранных фильтров и методом бродильной пробы. Кейблер (Water examinations by membrane filter and most probable number procedures. Kabler Paul.), Amer. J. Public Health, 1954, 44, № 3, 379—386 (англ.)

1706 проб различных вод исследовались параллельно методом мембранных фильтров и методом бродильной пробы (определение наиболее вероятного числа). 73,8% проб дали совпадающие результаты, из 571 пробы питьевой воды наблюдалось совпадение в 88%. Е. Дианова

1778. Техника бактериологического исследования воды при помощи мембранных фильтров. — (Technique of bacterial examination of water with molecular filter membranes.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1953, 45, № 11, 1196—1210 (англ.)

1779. Анализ промышленных вод. Доп (L'analyse des eaux industrielles. Dop M.), Usine nouvelle, 1956, 12, № 22, 87, 89 (франц.)

1780. Контрольное сопоставление лабораторных анализов. Кредба (Kontrolní srovnání laboratorních rozborů. Kredba M.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 4, 130—132 (чеш.)

Сопоставление данных параллельных физ., хим., бактериологич. и биологич. исследований поверхностных и сточных вод, проведенных различными лабораториями, показало большие расхождения в определении Fe, растворенных в-в, кислорода и жесткости. Величины окисляемости и $БПК_5$ в основном совпали. Результаты определния *Coli aerogenes* лежат в пределах 1000—10000. С. Яворская

1781. Химические исследования воды р. Дуная и Майна. Аммон (Chemische Untersuchungen an Donau und Main. Ammon F. V.), Münchner Beitr. Abwasser.—, Fisch.- und Flussbiol., 1954, 2, 210—234 (нем.)

Приведены результаты хим. анализов воды р. Дуная (на участке между Донауешингеном и Пассау) и р. Майна (от истоков до устья), выявлены источники загрязнений обеих рек и факторы, влияющие на интенсивность их самоочищения. Н. Ваксберг

1782. Биологические и химические исследования нового мелководного бассейна. Хоутон (Some biological and chemical problems in a new and shallow reservoir. Houghton G. U.), Water and Water Engng, 1954, 58, № 699, 216—218 (англ.)

Приведены данные об эволюции флоры и фауны в зарегулированном бассейне в Южном Эссексе (глубина ~5,2 *мм*) за 13 лет с момента его создания. Отмечено понижение карбонатной жесткости воды под влиянием биологич. и физ.-хим. факторов. Н. Ваксберг

1783. Проблема загрязнения питьевых и хозяйственных вод радиоактивными изотопами. Гётте (Das Problem der Verunreinigung von Trink- und Brauchwasser durch radioaktive Stoffe. Götte Hans), Gas- und Wasserfach, 1956, 97, № 2, 42—47 (нем.)

Рассмотрены вопросы возможного загрязнения источников водоснабжения при взрыве атомных бомб, методы идентификации радиоактивного загрязнения и удаления радиоактивных примесей из воды, подаваемой населению. О. Мартынова

1784. Загрязнение воды синтетическими детергентами в Канзасе. Калп, Столинберг (Synthetic-detergent pollution in Kansas. Culp Rus-

sell L., Stoltenberg Howard A.), J. Amer. Water Works Assoc., 1953, 45, № 11, 1187—1195 (англ.)

1785. **Загрязнение водоемов, вызываемое сбросом промышленных сточных вод.** — (Production processes produce pollution problems.—), Wastes Engng, 1956, 27, № 1, 27—29 (англ.)

Дана характеристика влияния на водоемы сточных вод ряда произ-в и указаны приемы их очистки. Даны указания о правильном высушивании ила. Н. Вáксберг

1786. **К вопросу о загрязненности поверхностных стоков городов. Шигорин Г. Г.**, Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 2, 19—20

Исследована зависимость загрязненности поверхностных стоков (г. Ленинграда) от интенсивности дождя, заселенности территории, характера мощения и движения транспорта. Дождевая вода с улиц с булыжными мостовыми и малой интенсивностью движения транспорта (грубодисперсные примеси ~14 *г/л*, из них 33,5 % летучих, окисляемость 56,5 *мг/л*, $БПК_5$ 36,2 *мг/л*, $БПК_{20}$ 65 *мг/л*) в 1,1—1,3 раза менее концентрирована, чем вода с асфальтовых мостовых при большом движении. Сброс дождевых вод без предварительной очистки может оказать неблагоприятное влияние на санитарное состояние водоемов. А. Фихман

1787. **Восстановление ионов NO_3^- в ионы NO_2^- и NH_4^+ под действием солей железа в агрессивных тропических водах. Вьялар-Гуду, Ришар** (Réduction dans les eaux tropicales agressives des ions NO_3^- en ion NO_2^- et NH_4^+ par le fer. Vialard-Goudou André, Richard Claude), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 15, 978—980 (франц.)

Найдено, что в агрессивных водопроводных водах Сайгона, (pH 4,6—6) ионы NO_3^- могут восстанавливаться в NH_4^+ и NO_2^- под действием солей Fe^{2+} (опыты проводились в стерильных условиях). Поэтому наличие в воде ионов NO_2^- и NH_4^+ не может служить однозначным признаком ее загрязнения. Ю. Михайленко

1788. **Обоснование предельно допустимой концентрации сточных вод меховых производств. Гуськова В. Н.**, Гигиена и санитария, 1956, № 3, 10—13

Проведено исследование влияния сточных вод (СВ) меховых произ-в на процессы самоочищения водоемов, на животные организмы и на процесс хлорирования. Состав СВ (*мг/л*): грубодисперсные примеси 298, плотный остаток 9782 (из них 75% NaCl и 10% органич. легко окисляющиеся в-ва), окисляемость 313, Cr^{3+} 13, CrO_4^{2-} 4, урсол — следы. Установлено, что СВ уже в разведении 1 : 100 не оказывают никакого торможения на процесс самоочищения. Через 30 дней наблюдалась полная минерализация, сопровождающаяся интенсивным процессом нитрификации. При этом разведении СВ не оказывают бактерицидного действия на сапрофитную микрофлору. Токсикологич. исследования на белых крысах, кроликах и кошках показали, что СВ в разведении 1 : 100 не оказывают на них никакого влияния, но мешают обеззараживанию воды Cl_2: обнаружен проскок кишечной палочки при нормальной конц-ии остаточного Cl_2. Сделан вывод, что спуск неочищ. СВ в водоемы 1-й категории возможен в случае их разведения в 1000 раз. А. Фихман

1789. **Влияние на водоросли фосфора, содержащегося в сточных водах. Керри, Вильсон** (Effect of sewage-borne phosphorus on algae. Curry John J., Wilson S. L.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 11, 1262—1266 (англ.)

Причиной сильного развития водорослей (В) и водн. растительности в одном из озер штата Коннектикут служит Р, конц-ия которого в воде за последние годы увеличилась, вследствие распространения синтетич. детергентов, содержащих органич. Р. При очистке сточных вод (СВ), спускаемых в озеро, происходит окисление Р до минер. соединений, усваиваемых В. Обработка СВ $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$ снижает конц-ию растворенного Р (3,61—4,62 *мг/л*) на ~97%. Возможность предупреждения развития В путем удаления Р из СВ проверяется экспериментально. М. Губарь

1790. **Влияние калийных стоков на фауну рек Верра и Виппер. Альбрехт** (Die Wirkung der Kaliabwässer auf die Fauna der Werra und Wipper. Albrecht Marie-Luise), Z. Fischerei, 1954, 3, № 6—8, 401—426 (нем.)

В результате увеличения сброса сточных вод (СВ) калийной пром-сти в реки Верра и Виппер в них повысились жесткость (соответственно) до 60 и 79 *мг-экв/л*; конц-ия Cl^- до 7500 и 5000 *мг/л*. Опыты в условиях аквариума показали, что основной причиной наблюдающейся гибели рыб и низших водн. организмов является не рост суммарной конц-ии солей, а ядовитое действие K^+ и (в меньшей мере) Mg^{2+}. Изменения в биоценозе р. Верра начались с постепенного уменьшения кол-ва гаммарид, наиболее чувствительных к влиянию K^+. Самыми стойкими к высоким конц-иям K^+ оказались личинки *Tendipedidae*, составившие 98% фауны засоленного участка реки. Влияние калийных СВ на жизнь рыб главным образом косвенное: обеднение реки низшими организмами, составляющими основу питания рыб. Осенью 1953 г. вследствие сильного обмеления р. Виппер отмечалось кратковременное повышение жесткости до 357 *мг-экв/л*, хлоридов до 15 000 *мг/л*, что вызвало массовый замор рыб. Установлено, что форели менее чувствительны к высокому солевому составу, чем другие рыбы. Н. Ваксберг

1791. **Наличие в воде урохрома как причина эндемического зоба. Хетхе** (Urochrome im Wasser als Ursache des endemischen Kropfes. Hettche Hans Otto), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 20, 660—663 (нем.)

Установлено, что причиной заболевания зобом является не недостаток в воде йода, как это принято считать, а загрязнение воды урохромом, содержащимся в моче и кале. Наличие урохрома в воде в конц-иях >2,5 *мг/л* уже может вызвать единичные заболевания. Йод оказывает профилактич. действие, но сам по себе недостаток его не провоцирует заболевания. Н. Ваксберг

1792. **Биологическая оценка воды и сточных вод.** — (Biological evaluation of water and effluents.—), Nature, 1954, 174, № 4440, 1042—1043 (англ.)

Итоги работ конференции по определению качества поверхностных и сточных вод. Я. Парнес

1793. **Гуминовые воды. Новак** (Huminové vody ve vodních údolních nádrží. Novak Zdeněk), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 4, 127—128 (чешск.)

Суждение о конц-ии в воде гуминовых к-т по величине окисляемости малонадежно, так как определению мешает присутствие других восстановителей (напр., белков). Более надежно определение цветности воды по платиновой шкале. Зависимость между конц-ией гуминовых к-т и цветностью воды линейная. Гуминовые к-ты устойчивы к действию микроорганизмов, поэтому очистка воды на медленных фильтрах малоэффективна. Лучшие результаты дает хим. очистка солями Fe и Al, снижающая цветность воды до 10 *мг/л* платиновой шкалы. С. Яворовская

1794. **Вода, ее состав и обработка. Норделл** (Water, how it's treated. Water, what it contains. Nordell Eskel), Chem. Engng, 1955, 62, № 9, 183—188; № 10, 175—184 (англ.)

1795. **Доклад Комитета по качеству и обработке воды.**— (Report of the Committee on water quality and

treatment.—), J. New England, Water Works Assoc., 1955, 69, № 4, 387—391 (англ.)

Изложены рекомендации по ряду отдельных вопросов. Конц-ию остаточного Cl_2 после 30 мин. контакта следует поддерживать 0,2 *мг/л* при pH 9,3, повышая до 1 *мг/л* при pH 10,5. То же хлораминов 2,3 *мг/л* при pH 7 и 3,4 *мг/л* при pH 10,5. Такие дозы уничтожают бактерий, но цисты *Entamoeba hislolytica* могут быть убиты только большим избытком Cl_2 (2,5—21 *мг/л*), зависящим от pH и т-ры. Вредное действие Cl_2 на человека не обнаружено при длительной подаче воды с конц-ией его до 50 — 75 *мг/л*. Предварительные данные показывают, что вода с конц-ией Cl_2 до 200 *мг/л* не действует вредно на потребителей. Рекомендуется определять титр *Coli* при помощи мембранных фильтров. Хотя на ряде установок скорость фильтрования на песчаных фильтрах поднята с 4,9 до 7,4 *м/час*, рекомендуется установки рассчитывать на меньшую скорость, что позволит их форсировать в случае необходимости. Г. Крушель

1796. **Устранение затруднений при осаждении взвесей. Конради** (The jumping turbidities don't worry us any more. Conrady, Elmo), Amer. City, 1956, 71, № 1, 120—122 (англ.)

Описано расширение водопроводной станции Маунт Кармел, оборудованной осветлителями, работающими с дозировкой сульфата алюминия и извести, и песчаными фильтрами. Хлорирование производится Cl_2 и ClO_2 (для разрушения фенолов, сбрасываемых в источник водоснабжения со сточными водами нефтеперегонных з-дов). Г. Крушель

1797. **Способ устранения цветности воды. Норделл** (How to remove color from water. Nordell Eskel), Amer. City, 1956, 71, № 6, 139—141 (англ.)

1798. **Очистка воды от молекулярно-растворенных загрязнений в осветлителях со взвешенным алюмоугольным слоем. Кульский Л. А., Когановский А. М., Ровинская Т. М., Рыбчинский М. И.,** Укр. хим. ж., 1956, 22, № 1, 112—117

Удаление из воды истинно растворенных примесей рекомендуется производить в осветлителях со взвешенным слоем, состоящим из активного угля (АУ), стабилизованного добавкой 5—10% свежеосажденной $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Опыты по поглощению фенола (конц-ия 25—100 *мг/л*) показали, что наиболее полное использование емкости АУ происходит при двух последовательно работающих осветлителях (конич. диффузоры с дырчатым дном высотой 100 *см*, диам. 30 *см*) при высоте взвешенного слоя 0,70—0,50 *м* и восходящих скоростях движения воды на уровне дырчатого дна 2,06 *мм/сек*, на выходе 0,185 *мм/сек*. В этих условиях выноса АУ из осветлителя не наблюдается. Адсорбционная емкость АУ достигала 63—90 *мг/л*. Для более полного использования АУ рекомендуется система из ряда последовательных осветлителей. Соответствующие расчеты проводятся по ф-ле изотермы адсорбции Фрейндлиха. Л. Фальковская

1799. **Обеззараживание воды на водопроводной станции в Бомбее. Карнак** (A note on sterilization of Bombay's water supply. Carnac K. B.), J. Instn. Engrs (India), 1953, 34, № 1, 95—100 (англ.)

1800. **Установка для обеззараживания воды, забираемой из шахтных колодцев. Кульский Л. А., Смирнов П. И.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 2, 17—18

Дана схема установки для автоматич. хлорирования воды, забираемой из шахтных колодцев для снабжения сельского населения. Схема рассчитана на производительность насосной станции 50—250 *м³/сутки*. А. Фихман

1801. **Корректирование состава воды как мера борьбы с коррозией. Кола** (Correction des eaux dans la lutte contre la corrosion. Colas M.), Corros. et anticorros., 1955, 3, № 5, 222—223 (франц.)

Рассматривается вопрос известкования агрессивных вод. О. Блох

1802. **Экспериментальное исследование напорных установок по обезжелезиванию воды. Мамонтов К. В.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 3, 21—23

Приведены результаты испытания на опытной установке, состоящей из аэратора, дозатора р-ра извести, контактного фильтра из антрацита и песчаного фильтра. Конц-ия Fe^{2+} снижалась с 13,4 *мг/л* до 0,3 *мг/л* при скорости фильтрования 18 *м/час*, то же при скорости 10 *м/час* до 0,1 *мг/л*. Длительность фильтроцикла при потере напора в 10 *м* при скорости 18 *м/час* 18 час. при скорости 10 *м/час* 32 часа; грязеемкость при этом колебалась от 4 до 4,8 *кг/м²*. Контактный фильтр задерживал 65—77 % Fe, остальное оседало в песчаном фильтре. Промывка производилась до 25% расширения. Прогрессирующего загрязнения не наблюдалось. Г. Крушель

1803. **Пути повышения экономичности эксплуатации натрий-катионитовых фильтров. Населенко Н. П.,** В сб.: Подготовка воды для питания котлов паровозов. М., Трансжелдориздат, 1955, 88—104

На основе эксперим. изучения регенерации катионитных фильтров в лабор. условиях установлено, что основным фактором, влияющим на уд. расход NaCl, является скорость пропускания р-ра NaCl. Рекомендуется уменьшать скорости фильтрования р-ра NaCl до минимально возможных по условиям времени, которое может быть отведено на регенерацию. Данные годичной эксплуатации 3 промышленных установок на режиме регенерации со скоростями 5 *м/час* подтверждают экономичность предложенного способа. Н. Субботина

1804. **Обессоливание воды на современных электростанциях. Кейлис** (The status of demineralizing in today's plants. Calise V. J.), Combustion, 1954, 26, № 2, 52—55 (англ.)

По ориентировочным подсчетам на промышленных и центральных электростанциях число ионитных установок составляет: Na-катионитных, работающих на глауконите, 10 000 —15 000; то же на синтетич. цеолитах 3000—5000; то же на сульфоугле и искусств. смолах 4000—6000; H-Na-катионитных 500—700; обессоливающих с применением слабоосновных анионитов 250—350; то же с применением сильноосновных анионитов 250—350. Оптимальные условия работы обессоливающих установок обеспечиваются правильным выбором марок анионитов, использованием исходной воды с высокой прозрачностью и малой кон-цией органич. в-в, правильными условиями регенерации, низкой конц-ией растворенного O_2 в воде, проходящей через анионитные фильтры. Все большее применение получают вакуумные деаэраторы. Н. Субботина

1805. **Судовые установки для перегонки морской воды. Фриули** (Impianti di bordo per la distillcazione di acqua di mare. Friuli Bartolomeo), Termotecnica, 1955, 9, № 2, 63—65 (итал.)

Приведены схемы основных типов дистилляционных аппаратов: змеевиковых вертикальных и горизонтальных, испарителей низкого и высокого давления, испарителей с высоким вакуумом. З. Бобырь

1806. **Электродиализ воды с применением селективных ионообменных мембран. Уингер, Бодамер, Кунин, Прайзер, Хармон** (Elektrodialysis of water using a multiple membrane cell. Winger A. G., Bodamer G. W., Kunin R., Prizer C. J., Harmon G. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 1, 50—60 (англ.)

Изложены основные принципы электроионитного обессоливания сильвоминерализованных вод путем электродиализа с применением селективных ионообменных

мембран. В многокамерной установке обессоливание может быть проведено как по параллельной, так и по последовательной схемам. Производительность установки (*v*, *л/час*) и расход электроэнергии (*P*, *квт-ч/л*) могут быть рассчитаны по следующим упрощенным ф-лам: $v = 0{,}0374\,(E - e)\,n\rho\,/\,R\Delta C$ и $P = E\,(\Delta C)\,/\,37{,}4\,n\rho$, где *E* — внешняя э. д. с., *в*; *e* — электродные потенциалы мембран, *в*; *n* — число ячеек между электродами; ρ — коэфф. эффективности использования электрич. тока, эквивалент / фарадей; *R* — полное омич. сопротивление ячейки, *ом*; ΔC — разность конц-ий в струе, протекающей через ячейку, *экв/л*. Изложены также методы расчета оптимальных параметров отдельных схем и их экономики. Указывается на перспективность метода электроионитного обессоливания сильноминерализованных вод. О. Мартынова

1807. Исследование котловой воды и воды для питания паровых котлов в молочной промышленности. Зобек (Über die Bedeutung von Kesselspeise- und Kesselwasseruntersuchungen im Molkereilaboratorium. S o b e c k E v e l y n), Österr. Milchwirtsch., 1956, **11**, № 8, 131—132 (нем.)

1808. Химическая очистка котлов, пароперегревателей и экономайзеров ингибированной кислотой. Ниссен (Chemische Innenbehandlung zur Reinigung von Dampfkesseln, Überhitzern und Ekonomisern unter Anwendung von Säure mit Zusatz von Hemmstoffen. N i s s e n W.), Energietechnik, 1955, **5**, № 4, 166—172; № 6, 261—264 (нем.)

Обзор литературы по растворимости стали в соляной к-те, ингибиторам (применяемым в ГДР), режимам проведения щел. и кислотных промывок перед вводом объектов в эксплуатацию и для удаления из них накипи. Щел. промывки в отношении удаления окислов железа менее эффективны, чем кислотные. Приведены данные по затратам на кислотные промывки котлов Н. Субботина

1809. Опыт применения воды для нужд стекольной промышленности Яблонецкого района. Бурда (Pokusy s úpravou vody pro potřeby jablonéckeho prumyslu. B u r d a J o s e f), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 5, 106—109 (чеш.)

1810. Снабжение спиртовых заводов водой собственных установок. Фогль (Über die Eigenwasserversorgung der Brennereibetriebe. V o g l K.), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 18, 354—358 (нем.)

Указаны методы изыскания и выбора места для устройства шахтных и артезианских колодцев. Приведены габариты шахт, их заглубление, способы устройства и другие технич. данные. И. Бобрик

1811. Непрерывный контроль расхода воды при ее подготовке и очистке сточных вод на бумажных фабриках. Дрейк, Шаффер (New flow control approach to water treatment. D r a k e W i l l i a m W., S h a f f e r G. E., Jr), Paper Ind., 1955, **37**, № 1, 49—51 (англ.)

1812. Испытание катионо-поверхностноактивных гермицидов с целью применения их в промышленном водоснабжении. Болленбак, Крукшанк (Testing cationic surface active germicides for use in industial water systems. B o l l e n b a c k C a r o l H o u c k, C r u i c k s h a n k G e o r g e A)., Analyt. Chem., 1954, **26**, № 8, 1355—1357 (англ.)

Катионо-поверхностноактивные гермициды (КПГ) обладают сильным бактерицидным действием. Устанавливались дозы 8 КПГ, снижающие кол-во бактерий *Aerobacter aerogenes* на 99, 99%. Определение бактерицидного действия КПГ чашечным методом с твердой питательной средой имеет преимущества перед пробирочным с жидкой средой. Е. Дианова

1813. Обработка трубопроводов для морской воды на кораблях с целью предотвращения обрастания. Дольди (Trattamento antivegetativo nei circuiti di acqua marina a bordo delle navi. D o l d i S a n d r o), Marina ital., 1954, **52**, № 11, 305—307 (итал.)

Описано устройство и работа установки для непрерывного электрохим. хлорирования воды. З. Бобырь

1814. Очистка сточных вод. I. Расчет станции биохимической очистки. Галамек. II. Основы проектирования очистных станций. Клицман. III. Очистка сточных вод. Галамек. IV. Отстаивание (механическая седиментация). Контроль работы песколовок. Галамек, Новак. V. Биохимическая очистка на полях фильтрации, в рыбных прудах и на искусственных сооружениях. Штиха, Галамек, Клицман. VI. Очистка коагуляцией. Галамек. VII. Переработка осадков. Клицман (Čištěni odpadních vod. I. Biochemické výpočty pro návrh kanalisační čistírny. H a l á m e k F e r d. II. Podklady pro návrh kanalisačni čisterny. K l i c m a n J o s e f III. Čištení odpadních vod. H a l á m e k F e r d. IV. Prosté usazováni (mechanická sedimentace). Kontrolovaný horizontální lapačpísku. H a l á m e k F e r d, N o v á k G u s t a v. V. Biologické čištění (zavlahová a filtrační pole, v rybnících) způsoby umělými. Š t í c h a. V. H a l á m e k F e r d, K l i c m a n J o s e f. VI. Čištění odpadnich vod chemickými srážedly. H a l á m e k F e r d. VII. Kalové hospodářstvi. K l i c m a n J o s e f.), Voda, I., I — 1953, **33**, № 6, 146—151; II — № 7—8, 170—176; № 9, 222—226, № 10, 252—258; III — № 12, 315—324; IV — 1954, **34**, № 1, 7—11, № 2, 35—41, № 3, 72—76, № 4, 98—101, № 5, 134—138; V — № 6, 163—168, № 7, 198—202, № 8, 226—233, № 9, 261—264, № 10, 290—298, № 11, 323—328; VI — № 12, 354—360; VIII — Vodni hospodářstvi, 1955, **5**, № 1—2, 11—15, № 3, 100—104, 133—138 (чеш.).

1815. Оценка различных методов очистки сточных вод, потребляющих кислород. Де-Лапорт (An analysis of various methods for treatment of deoxygenating wastes. D e L a p o r t e A. V.), Municip Utilities Mag., 1954, **92**, № 6, 25, 42, 44 (англ.)

Наиболее экономичный способ очистки сточных вод, потребляющих O_2, — аэробная обработка их в аэротенках или на биофильтрах с предварительным отстаиванием и корректированием pH. При анаэробном сбраживании (даже в случае 10-суточной продолжительности) для спуска в водоем необходима дополнительная очистка. Н. Ваксберг

1816. Мероприятия по предотвращению загрязнения воздуха, вызывающие задачу очистки сточных вод. Ланг (Air pollution corrective measures complicating water pollution control problems. L a n g W. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 8, 957—961 (англ.)

Мокрая очистка газов, выбрасываемых в атмосферу, вызывает необходимость очистки образующихся при этом сточных вод, стоимость которой должна входить в стоимость очистки газов. С. Стефанович

1817. Применение микропроцеживателя на станции очистки бытовых сточных вод. Кифер (Operating a sewage microstrainer. K e e f e r C. E.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 8, 356—357 (англ.)

В Балтиморе проведены опыты по применению микропроцеживателя (М) для фильтрования бытовых сточных вод (СВ) после биофильтра. М представляет собой барабан диам. 0,75 *м* и длиной 0,68 *м*. Сетка выполнена из нержавеющей стальной проволоки и имеет 12 000 отверстий на 1 *см*²; сечение каждого отверстия 35 μ. М погружен в жидкость на глубину 0,53 *м*. СВ поступает во внутрь барабана и вытекает с его наружной стороны. Непосредственно над М расположена водопровод-

ная линия с соплами для промывки М под давл. 3 *ати*. Отмытые от поверхности М взвешенные в-ва вымываются водой с внутренней стороны барабана. Опыты проводились при времени 1-го оборота барабана за 30, 40 и 50 сек. Скорость вращения не оказывает существенного влияния на эффект работы М. Расход СВ через М колебался от 70 до 168 *л/мин*. Эффект работы М характеризуется снижением взвешенных в-в на 56—59%, $БПК_5$ на ~38%. С. Конобеев

1818. **Влияние синтетических детергентов на осаждение грубодисперсных примесей. Дегенс, Зе, Коммер** (Effect of synthetic detergents on the settling of suspended solids. Degens P. N., Jr, Zee H., van der, Kommer J. D.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 9, 1081—1088 (англ.)

Проведены лабор. опыты по осаждению грубодисперсных примесей в искусственно приготовленной бытовой сточной воде СВ) в присутствии синтетич. детергентов (СД): анионоактивных, типа алкилсульфатов (Teepol) и неионогенных — полигликолевого эфира алкилированного фенола (Lissapol N). Помимо обычных фекальных примесей, СВ содержала сажу, крахмал и пептон. Конц-ия мыл изменялась от 0 до 150 *мг/л*. Конц-ия СД — от 0 до 75 *мг/л*. Установлено, что в пределах указанных конц-ий СД не оказывают тормозящего действия на эффект осаждения грубодисперсных примесей и не влияют на объем осадка и на содержание в нем воды. С. Конобеев

1819. **Очистка сточных вод. Кольб** (Die Reinigung des Abwassers. Kolb Anton), Z. Hyg. und Infektionskrankh., 1954, **140**, № 1, 70—79 (нем.)

Опытами установлено, что наряду с бактериями важную роль в процессе самоочищения сточных вод (СВ) играют также простейшие из семейства ресничных инфузорий. (*Ciliatae*). Добавка последних в пробу СВ заметно ускоряет процесс их осветления. Нагревание СВ до 56°, убивающее инфузорий, но сохраняющее в живых более половины бактерий (быстро затем размножающихся), замедляет осветление воды. Результаты опытов согласуются с литературными данными. Н. Ваксберг

1820. **Биохимическое разложение синтетических детергентов I. Предварительное исследование. II. Влияние химической структуры на биохимическое окисление. Боган, Сойер** (Biochemical degradation of synthetic detergents. I. Preliminary studies. II. Studies on the relation between chemical structure and biochemical oxidation. Bogan Richard H., Sawyer Clair N.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 9, 1069—1080; 1955, **27**, № 8, 917—928 (англ.)

Исследование биохим. окисления синтетич. детергентов (СД) совместно с бытовыми сточными водами показало, что все основные СД как анионоактивные так и неионизирующие окисляются в той или иной степени. Скорость окисления СД сильно изменяется как среди представителей одного и того же класса, так и у представителей различных классов. Очень быстро окисляются алифатич. сульфокислоты, их амиды и эфиры. Низкомолекулярные полиэтиленгликоли гораздо легче подвергаются окислению, чем высокомолекулярные. Л. Милованов.

Установлено замедляющее влияние разветвленной алкильной цепи в алкилбензолсульфокислотах. Адаптация активного ила происходит в сравнительно короткие сроки, порядка 48—60 час. Н. Ваксберг

1821. **Последние данные о работе очистных сооружений в Лейсестере и использование бытовых сточных вод в качестве удобрения Робертс** (Recent work at Leicester sewage farm and works. Roberts S. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 2, 115—120 (англ.)

1822. **Развитие процесса очистки сточных вод на биофильтрах. Станбридж** (The development of biological filtration. Stanbridge H. H.), Water and Sanit. Engr, 1954, **4**, № 9, 353—357; 1956, **5**, № 11, 496—500 (англ.)

Выбор среды, подача сточных вод на биофильтры, время контакта. Приспособления для распределения сточных вод по поверхности биофильтров. А. Фихман.

1823. **Влияние рециркуляции на работу биофильтров. Соррелс, Зеллер** (Effect of recirculation on trickling filter performance. Sorrels J. H., Zeller P. J. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 4, 415—430 (англ.)

Установлено, что при увеличении нагрузки на биофильтр (Б) по $БПК_5$ с 148 *г/м³* до 647 *г/м³* в сутки как с рециркуляцией, так и без нее окислительная мощность Б составляет соответственно 111 и 350 *г/м³* $БПК_5$ в 1 сутки. Процент снижения $БПК_5$ уменьшается при этом с 77 до 40. Рециркуляция (1 : 1 — 2 : 1) повышает конц-ию нитратов в очищ. сточных водах (СВ). При нагрузке по $БПК_5 \geqslant 444$ *г/м³* в сутки нитраты восстанавливаются в нитриты. При постоянной нагрузке по БПК увеличение расхода СВ, подаваемых на Б, уменьшает процент снижения БПК и ухудшается качество очищ. СВ. С. Конобеев

1824. **Длительная подача больших нагрузок на высоконагружаемые биофильтры. Оливер** (Increased dosage of high-rate filtration process with continuous application. Oliver F.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 4, 405—409 (англ.)

Приведены результаты опытов очистки ливневых вод на биофильтрах. Введение рециркуляции позволило увеличить нагрузку на биофильтры с 1,2 до 2,14 *м³/м³* в сутки и улучшить качество очищ. воды. А. Фихман

1825. **Результаты обследования станции активированной биохимической очистки в Гостиварже. Сладечек** (Výsledky výzkumu o biologii aktivačni čistirny v Hostivaři. Sladeček Vladimir), Vodni hospodářstvi, 1955, **5**, № 4, 132—133 (чеш.)

В результате 21-месячных обследований были установлены следующие закономерности: биологич. показатели не зависят от т-ры; увеличение биомассы ведет к увеличению кол-ва взвеси; растворенный O_2 влияет на распределение микроорганизмов в механич. и биологич. отделениях станции; оптимальная т-ра 7—13°; оптимальное содержание биомассы 200—500 *мм³/л*. При этом эффект очистки достигает 80—90%. При высокой конц-ии нитратов pH снижается до 5,0, щелочность также убывает. С. Яворовская

1826. **Рациональный подход к проектированию сооружений для очистки сточных вод с активным илом. Хазелтайн** (A rational approach to the design of activated sludge plants. Haseltine T. R.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 12, 487—495 (англ.)

При неполной очистке сточных вод (СВ) с активным илом (АИ) протекают 2 процесса: адсорбция (А) и окисление (О). А заканчивается за 20—40 мин., сопровождаясь хорошим осветлением воды. Если О отстает от А, отстаивание АИ ухудшается и происходит его вспучивание. При более сильном отставании АИ теряет способность осветлять СВ, хотя отстаивание его улучшается (характерно для процессов: высокоскоростных и неполной очистки). Если О преобладает над А, большие кол-ва АИ разрушаются, хлопья его становятся очень мелкими. Такой АИ не дает хорошего осветления СВ (хотя степень нитрификации может быть высокой). Связь между А и О зависит от кол-ва АИ, внесенного в аэротенк. Установлено, что при нагрузке $БПК_5 \leqslant 50$ *г* на 100 *г* АИ в аэротенке снижение БПК составляет 90%; тоже при 400 *г* 54%. Для больших

станций рекомендуется нагрузка 30—40 *г*. Для процессов окисления на полную очистку возраст АИ исчисляют 3—4 сутками, для высокоскоростных процессов 0,4 в холодную погоду и 0,2 в жаркую. Для АИ с возрастом 0,5—3 суток характерен высокий иловой индекс и плохое отстаивание. Конц-ия возвратного АИ зависит от илового индекса. Современные большие сооружения запроектированы с иловым индексом ~250, малые ~350. Для первых конц-ия возвратного АИ равна 4 *г/л*, для вторых 2,86 *г/л*. Период аэрирования принимается равным 1,14 час.; расход воздуха 27—99 $м^3$ на 1 *кг* снижения $БПК_5$. А. Фихман

1827. **Влияние анионоактивных детергентов на процессы очистки сточных вод в аэротенках с диффузным аэрированием. Д е г е н с, З е, К о м м е р** (Influence of anionic detergents on the diffused air activated sludge process. D e g e n s P. N., Jr, Z e e v a n d e r, K o m m e r J. D.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 10—25 (англ.)

Установлено, что вторичные алкилсульфаты при конц-ии их в отстоенной сточной воде (СВ) до 50 *мг/л*, после адаптации активного ила (АИ), не оказывают влияния на биохим. очистку СВ в аэротенке при 3 час. аэрирования и 8 час. регенерации АИ; сами они при этом полностью разлагаются. В тех же условиях алкиларилсульфонаты в конц-ии 12,5 *мг/л* оказывают тормозящее действие на очистку СВ, ухудшая качество АИ. Увеличение конц-ии O_2 до 3,5 *мг/л* (за счет интенсификации аэрирования) позволяет очищать СВ с конц-ией алкиларилсульфонатов до 20 *мг/л* (остаточное БПК 11—14 *мг/л*). Тот же результат получен при доочистке СВ, поступавших из аэротенка, на биофильтре при нагрузке СВ 0,27 $м^3/м^3$ в 1 час. Однако при этом в СВ после биофильтра оставались алкиларилсульфонаты в конц-ии до 11 *мг/л*. С. Конобеев

1828. **Контроль процессов очистки воды и сточных вод на основе измерения pH, окислительного потенциала и электропроводности. Э к к е н ф е л д е р** (Water and waste treatment by pH, ORP, and conductivity. E c k e n f e l d e r W. W e s l e y, Jr), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 7, 1082—1083 (англ.)

1829. **Обеззараживание сточных вод на очистных установках воинских частей. Т о м а с** (Disinfection in military sewage treatment plants. T h o m a s H a r o l d A., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1234—1237 (англ.)

Хлорирование (Х) сточных вод (СВ) воинских объектов следует применять только при выпуске их в водоемы, используемые для водоснабжения, купания или орошения, а также с целью улучшить очистку СВ. В местностях, где отсутствуют спец. законоположения, необходимую степень очистки СВ определяют по фактору обеззараживания *F*, который вычисляют по ф-ле: $F = \lg[100/(100-\rho)]$, где ρ — % бактерий, уничтожаемых при очистке. Суммируют *F* отдельных операций очистки (напр., первичного отстаивания, Х, разбавления в водоеме) и по величине исходного заражения вычисляют остаточное бактериальное загрязнение водоема. Если необходимо повысить эффект Х, руководствуются тем, что *F* для *Coli*-бактерий увеличивается приблизительно прямо пропорционально конц-ии остаточного Cl_2 (при постоянном времени контакта). М. Губарь

1830. **Техника безопасности при двойном хлорировании сточных вод в Сакраменто. К е н н е д и** (Safety is keynote for double chlorination at Sacramento. K e n n e d y R i c h a r d), Wastes Engng, 1956, **27**, № 2, 64—65 (англ.)

Для предотвращения неприятного запаха на очистных сооружениях применяется предварительное хлорирование стоков большими дозами хлора и вторичное хлорирование очищ. вод при сбросе их в реку. Подробно описаны способы хранения Cl_2 и подача его на станцию из ж.-д. цистерн. Г. Крушель

1831. **Предотвращение запаха от канализационной системы введением хлорирования. Х о л к о м** (Home-made chlorinators are helping to control odors. H o l c o m b A. E.), Southwest Water Works J., 1956, **37**, № 10, 8—10 (англ.)

В низменных частях окрестностей г. Даллас летом замечался неприятный запах от дренажной канализационной сети. Запах возникал от загнивания воды в коллекторах с малым уклоном, в особенности там, где грунтовые воды имели повышенную конц-ию сульфатов, образующих H_2S. Для ликвидации запаха в пяти местах сети ежесуточно начали вводить р-р из 2,3 *кг* 75%-ного гипохлорита кальция в 1900 *л* воды. Р-р приготавливает один рабочий, легко успевающий обслужить все пять точек хлорирования. Для получения хорошего эффекта следует р-р вводить в верхних точках дренажной системы района, где обнаружен гнилостный запах. Г. Крушель

1832. **Опытные работы на Хоршемской станции очистки бытовых сточных вод. М а р ш а л л** (Operation and maintenance experiences at Horsham Sewage Work. M a r s h a l l A.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 1, 51—58 (англ.)

Рассматриваются приспособления для устранения неудобств, вызываемых совместной очисткой бытовых и ливневых сточных вод. Исследовалась работа горизонтальных отстойников, вентилируемых биофильтров, фильтрпрессов, метантенков и других агрегатов. Обезвоживание осадка на фильтрпрессах рационально производить с добавлением извести в качестве коагулятора; сбраживание осадков — в метантенках с перемешиванием перед и после добавления сырого осадка. Л. Милованов

1833. **Мероприятия для улучшения очистки сточных вод в Дельта-Уоркс. У а й т** (Attempts to improve the Delta Works effluent in order to avoid stream pollution. W h i t e E. G.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 1, 61—67 (англ.)

Станция биохим. очистки сточных вод (СВ) в Дельта-Уоркс работала в условиях перегрузки, что приводило к вспуханию активного ила в аэротенках (А). Для более полного использования объема А в них были нарощены промежуточные перегородки, удлинившие путь прохождения СВ через А. На имеющиеся на станции биофильтры стала подаваться смесь СВ, наполовину разб. очищ. стоком после А. Проведенная реконструкция позволила увеличить фактич. время пребывания воды в А в 4 раза и улучшить условия использования воздуха, уменьшив число работающих компрессоров с 4 до 2. Станция удовлетворительно справляется с нагрузкой, не испытывая затруднений. С. Конобеев

1834. **Сооружения для сбраживания осадка, удаления песка и хлорирования. Ф и л д х а у с, Л е-Ч а р д** (Sludge digestion, grit removal and post-chlorination units. F i e l d h o u s e G e o r g e E., L e C h a r d J o s e p h H.), Wastes Engng, 1955, **26**, № 10, 514—517, 573 (англ.)

Описывается станция очистки сточных вод (с людским эквивалентом 87 500 человек) г. Атлантик. Состав сооружений: решетки, песколовка (на выходе из нее — предварительное хлорирование), первичные горизонтальные отстойники (в отводном канале — вторичное хлорирование), контактные горизонтальные резервуары. Годовой расход Cl_2 400 *т*. Осадок до подачи в метантенки (объем 0,07 $м^3$ на 1 человека) уплотняется в илоуплотнителе. Иловая вода из метантенков и илоуплотнителя перекачивается на головные сооружения, осадок — на иловые площадки. В. Разнощик

1835. Станция очистки сточных вод в Кливленде. Флауэр (Cleveland sewage plant. Flower, G. E.), Diesel Progress, 1956, **22**, № 7, 30—31 (англ.)

1836. Новая станция очистки сточных вод в Хайфе. Голдштейн (Haifa's modern sewage treatment plants. Goldstein S), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 6, 268—269 (англ.)

1837. Утилизация или сброс отходов. Риган (Wastes: utilisation or disposal. Croll memorial lecture. Regan C. J.), Municip. Engng, 1955, **132**, № 3416, 771, 773 (англ.)

Краткий обзор проблемы утилизации отходов с точки зрения перспективного значения их для экономики пром-сти. Приведены примеры утилизации отходов в содовой пром-сти, при газификации топлива и в произ-ве атомной энергии. С. Конобеев

1838. Потребность в питательных веществах при биохимическом окислении промышленных сточных вод. IV. Обработка на скорых фильтрах. Килгор, Сойер (Nutritional requirements in the biological stabilization of industrial wastes. IV. Treatment on high-rate filters. Kilgore Harold D. Jr, Sawyer Cloir N.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 5, 596—604 (англ.)

Сообщение III см. Sewage and Industr. Wastes, 1952, **24**, № 4, 496.

1839. Проблема обезвреживания радиоактивных сточных вод. Либерман (Disposal of radioactive wastes a growing problem. Lieberman Joseph A.), Civil Engng, 1955, **25**, № 7, 44—47 (англ.)

При эксплуатации ядерных реакторов радиоактивность охлаждающей воды (даже при оборотной схеме охлаждения) в значительной степени может быть снижена в результате очень тщательного предварительного ионитного обессоливания ее. Вода от продувки цикла также подвергается обессоливанию; отработанные иониты, как правило, обезвреживаются закапыванием в землю. Наибольшую радиоактивность имеет вода от «мокрой» обработки отработанных тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Она содержит смесь радиоактивных изотопов с ат. в. 70—162 (Sr, Cs и др.); радиоактивность ее может достигать ~100 *кюри/л*. Эта вода, кроме радиоактивных, обычно содержит также в значительных конц-иях и нерадиоактивные примеси. Описаны обычно применяемые методы обезвреживания радиоактивных сточных вод. Приведены предельно допустимые конц-ии радиоактивных примесей в источниках водоснабжения: при пользовании источником в течение 10 дней $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ *μкюри/мл*; в течение 30 дней $1 \cdot 10^{-3}$ *μ кюри/мл*; постоянно $1 \cdot 10^{-7}$ *μ кюри/мл*. О. Мартынова

1840. Проблема обезвреживания радиоактивных отходов. Уолман, Горман (Disposing of radioactive wastes a new problem. Wolman Abel, Gorman Arthur), Wastes Engng, 1955, **26**, № 6, 280—282, 304, 306 (англ.)

Сточные воды (СВ) предприятий атомной пром-сти делятся на две группы: с высокой активностью излучения (~10^{-1} *кюри/мл*) и с низкой активностью (10^{-4} — 10^{-3} *μкюри/мл*). В зависимости от условий технологич. процесса кол-во первых составляет 0,5—50% от общего кол-ва СВ. Особенностью радиоактивного загрязнения воды (или воздуха) является полная невозможность обнаружения его органолептич. путем. Радиоактивные отходы (жидкие или газообразные) образуются в основном при охлаждении ядерных реакторов (воздухом, водой, жидкими металлами) и в процессе обработки частично отработанных тепловыделяющих элементов (урановых стержней). Последняя операция дает ряд радиоактивных изотопов, наиболее опасными из которых (вследствие сравнительно большого периода полураспада) являются: Sr^{90}, Sr^{89}, J^{131}, Nb^{95}, Ce^{144}, Pr^{144}, J^{91}, Ba^{140} и Zr^{95}. Газообразные радиоактивные продукты, образующиеся при обработке тепловыделяющих элементов (NO_2, J_2), улавливаются в скрубберах, твердые (в виде частиц с диам. 1—50 μ) улавливаются при помощи высокоэффективных фильтров из стеклянного волокна, способных работать при т-ре до 800°. Для обезвреживания жидких отходов (сточных вод) их целесообразно прежде всего концентрировать, затем некоторое время выдерживать в спец. резервуарах для распада коротко живущих изотопов и, наконец, в зависимости от ряда условий, либо спустить в океан или подземные хранилища, либо предварительно перевести радиоизотопы в твердую фазу. Последнее осуществляется путем соосаждения, коагулирования, сорбции монтмориллонитовыми глинами с последующим их обжигом при 800—1000° для перевода радиоизотопов в водонерастворимую форму. О. Мартынова

1841. Необходимо разрешить проблему радиоактивных сточных вод. Ферис (We must solve the problem of radioactive wastes. Ferns John F.), Municip. Engng, 1956, № 3454, 235—236 (англ.)

Спуск радиоактивных сточных вод в различные водоемы, являющийся наиболее простым способом их ликвидации, вместе с тем может привести к большим осложнениям в практике водоснабжения. О. Мартынова

1842. Обработка сточных вод металлургического комбината Фэрлесс. Хауэлл (Disposal of steel production wastes at the Fairless Works. Howell G. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 3, 286—297, discuss 297—299 (англ.)

Сточные воды (СВ) цехов хромирования после осреднения состава смешиваются с частью кислых травильных р-ров. Восстановление хроматов происходит в течение 1 часа, после чего производится осаждение гидроокиси Cr^{3+} известковым шламом. Остальное кол-во травильных р-ров нейтрализуется известковым шламом. Шлам сбрасывается в пруды. Щел. СВ (промывные р-ры от процессов электролитич. покрытия оловом, отжига и покрытия способом горячего погружения) также обрабатываются известковым шламом (для повышения pH до 9 и осаждения ионов металлов), после чего идут на нейтр-цию кислых СВ. СВ прокатных цехов, содержащие растворимые масла, перемешиваются с кислыми травильными р-рами для разрушения эмульсии масел в воде (отстоявшиеся масла используются). СВ прокатных цехов, содержащие окалину, сбрасываются в ямы и после 15 мин. отстаивания возвращаются в произ-во. После первичной обработки СВ поступают на сооружения вторичной обработки в составе: аэраторов с временем аэрирования 5 мин., горизонтальных первичных отстойников (время отстаивания 16 мин.), горизонтальных вторичных отстойников (4 часа) и накопителя перед сбросом СВ в реку (4 часа отстаивания). С. Конобеев

1843. Обработка кислых сточных вод кальцитом. Лукас (Treatment of acid wastes with calcite. Lukas Vincent de P.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1253—1258 (англ.)

Описана установка для нейтр-ции кислых сточных вод (СВ) цехов металлопокрытий до их сброса в городскую канализацию. Установка рассчитана на нейтр-цию ~75 $м^3$ различных к-т, содержащихся в ~250 000 $м^3$ СВ. СВ предварительно отстаиваются, затем засасываются эжектором, в котором разбавляются нейтрализованной СВ и подаются на два последовательных фильтра, загруженных кальцитом (диам. зерен 2—3 *мм*). Прошедшие фильтр СВ распыляются для удаления CO_2 и направляются в канализацию. Расход кальцита 1600 *кг* в месяц. pH СВ, подаваемых на фильтры, 2,9, после 1-го фильтра 4,5, после 2-го 5,5, при сбросе в канализацию 5,7. Кальцит добавляется в фильтры пор-

циями по 35—45 *кг* и полностью сменяется раз в три месяца. Г. Крушель

1844. **Обезвреживание циансодержащих сточных вод окислением гипохлоритом. Штумм, Вокер, Фишер** (Die Entgiftung von zyanidhaltigen Abwässern durch Oxydation mit Hypochlorit. Stumm W., Woker H., Fischer H. U.), Schweiz. Z. Hydrol., 1954, 16, № 1, 1—21 (нем.)

Способ основан на окислении гипохлоритом цианидов и их комплексных соединений до ClCN и гидролизе последнего в щел. среде до цианата. Щел. цианиды и комплексные цианиды Cd и Zn окисляются гипохлоритом на 97—96,5%, — Ni на 94%, — Hg на 70%,— Fe^{2+} на 13% с переходом большей его части в устойчивый комплексный цианид Fe^{3+}. Скорость гидролиза полученного ClCN до цианата находится в обратной зависимости от pH р-ра: при pH $\leqslant 7$ конц-ия ClCN уменьшается вдвое через 24 часа, при 7,95 ClCN еще ясно заметен через 6 час.; гидролиз проходит полностью при pH 10,85 через 45 мин., при pH 12 5 через 20 мин. Обезвреживание циансодержащих сточных вод (СВ) указанным методом рекомендуется при конц-иях $CN^- \leqslant 1000$ *мг/л*; более конц СВ необходимо предварительно разбавлять. Для эксперим. установления дозировки Cl_2 определяют конц-ию цианидов в СВ титрованием $AgNO_3$, доводят pH воды до $\geqslant 8$, прибавляя р-р NaOCl из расчета 2,73 *г* Cl_2 на 1 *г* CN^-, не допуская нагревания $>50°$. Перемешивают в течение 10—15 мин. и через 0,5 часа снова определяют оставшийся CN^-, если нужно хлорируют повторно, снижая конц-ию CN^- до $<0,2$ *мг/л*. Оставляют стоять хлорированную воду 3—4 час., если ее pH >9 (и на 20 час. при pH 8). В 1-м случае перед спуском очищ. СВ в водоем их нейтрализуют 5%-ной HCl или H_2SO_4 до pH 8,5—9. Разведение СВ в водоеме должно быть $\geqslant$10-кратного. При разработке способа не учитывалось влияние труднорастворимых комплексных цианидов и вода считалась обезвреженной, если в течение 60 мин. подопытные рыбы (*Proxinus laevis* Agas.) не проявляли признаков заболевания. Н. Ваксберг

1845. **Обработка и обезвреживание сточных вод травильных и гальванических установок. Штрашилл** (Aufarbeitung und Entgiffung von Abwässern aus Beizereien und galvanischen Betrieben. Straschill M.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 8, 358—362 (нем.)

Сточные воды (СВ) травильных и гальванич. установок содержат минер. к-ты и соли многих металлов. Наиболее распространенным способом их обезвреживания является нейтр-ция $Ca(OH)_2$, сопровождающаяся осаждением гидроокисей тяжелых металлов. При наличии в СВ хромовой к-ты ее предварительно восстанавливают в соли Cr^{3+} сульфитом Na или другими восстановителями. СВ, содержащие цианиды, обезвреживают обработкой солями трехвалентного железа или окислением (хлором, гипохлоритом, озоном или электролитически). М. Губарь

1846. **Очистка сточных вод нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов. Монгайт И. Л.,** Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 1, 23—27

Экспериментально установлено, что ф-ла Стокса для определения скорости всплывания и осаждения частиц не удовлетворяет действительным условиям всплывания нефтяных частиц в нефтесодержащих сточных водах (СВ), где на скорость всплывания, помимо крупности частиц, влияет также соотношение кол-в нефти и твердых примесей. Для определения скорости всплывания частиц нефти u_1 предложена эмпирич. ф-ла: $u_1 = \alpha \cdot (112-93\,\gamma_н)\ 10^{1,0143\,d}$, μ/сек., где $\gamma_н$ — уд. вес нефтепродуктов; d — расчетный диаметр частицы нефти, μ; $\alpha = K_н/K_{м.\ п.}$ — коэфф., характеризующий отношение кол-в нефти и примесей в СВ. Приводится эксперим. ф-ла расчета длины l горизонтальной нефтеловушки: $l = 12,5\ h\,/\,[0,312 + (u_1\,/\,\sqrt{v_р}) - 0,00018\,V_р^2]$, *м*, где h — глубина проточной части ловушки, *м*; $v_р$ — расчетная скорость движения СВ в ловушке, *мм/сек*; u_1 — скорость всплывания частицы, расчетной крупности, μ/сек. Ф-ла учитывает неравномерность распределения скоростей в движущемся потоке СВ в ловушке, а также действие вертикальной составляющей скорости на скорость всплывания и осаждения частиц. Рекомендуется горизонтальный тип ловушек со скребковыми транспортерами для сбора осадка и нефти, водосливными распределительными устройствами, нефтесборными поворотными трубами с щелевыми устройствами для удаления нефти. Для удаления осадка рекомендуются водоструйные эжекторы или вертикальные центробежные насосы. С. Конобеев

1847. **Удаление сероводорода. Шей, Хаккаторн** (How to eliminate H_2S odors. Shea Richard. Hackathorn Jack), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 11, 191—193 (англ.)

Описан способ удаления H_2S из сточных вод (СВ) от каталитич. крекинга нефти с помощью отработанных газов, имеющих т-ру ~550°. Конц-ия H_2S в СВ от различных операций достигает 900—11000 *мг/л*. Пропуская (в течение 30 мин.) через СВ горячие отработанные газы, нагревающие воду до ~90°, можно снизить конц-ию H_2S на 85—90%. Продувка производится в десорбере (углеродистая сталь) диам. 75 *см* и высотой 9 *м*, заполненном кольцами Рашига. Для уменьшения коррозии десорбер заполнен СВ на высоту 8 *м*. Понижая pH СВ до ~3 (путем добавки HCl), можно снизить конц-ию H_2S на 98%. С. Яворовская

1848. **Биохимическое окисление промышленных сточных вод. Де-Лапорт** (Bio-oxidation of plant wastes. De Laporte A. V.), Petrol. Engr, 1954, 26, № 13, C43—C45 (англ.)

Описание станции биохим. очистки фенолсодержащих сточных вод (СВ) нефтеперерабатывающего з-да. Для улавливания нефти СВ поступают в бетонную односекционную ловушку, а затем в аэротенк с земляными стенками. Конц-ия активного ила составляет 3—4%, т-ра СВ 18—30°, pH 7—8,5. Конц-ия растворенной и эмульгированной нефти 150—200 *мг/л*, фенолов $\leqslant 200$ *мг/л*, сульфидов $\leqslant 250$ *мг/л*. Эффект удаления фенолов 95%, сульфидов 100%. Нагрузка 82 *г* фенолов на 1 $м^3$ объема аэротенка. Расход кислорода воздуха в аэротенках ~900 *кг* в сутки. Интенсивность аэрации 31 *л* воздуха на 1 $м^2$ площади аэротенка в 1 мин. С. Конобеев

1849. **Очистка на биофильтрах сточных вод от газификации топлива.**— (Treatment of gas liquor on percolating filters.—), Surveyor, 1954, 113, № 3276, 1114—1116 (англ.)

При определении нагрузки на биофильтры сточных вод (СВ) от газификации топлива (при очистке их совместно с бытовыми СВ) рекомендуется пользоваться показателем БПК, а не 4-часовой окисляемостью. То же относится к определению эффекта очистки смеси указанных СВ. С. Конобеев

1850. **Извлечение ценных веществ из фенольных сточных вод. Ланда** (Die Gewinnung und Bedeutung der Wertstoffe von Phenolabwässern. Landa Stanislav), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1956, 6, № 3, 73—76 (нем.)

Для извлечения из фенольных сточных вод (СВ) содержащихся в них фенолов и других ценных продуктов рекомендуется при высоких конц-иях фенолов многоступенчатая экстракция с применением в качестве р-рителей высших кетонов, *н*-бутилацетата и бензола (с регенерацией их щелочью). При малых конц-иях фенолов целесообразен метод адсорбции с применением в каче-

стве адсорбентов активного угля, пыли из генераторов Винклера, вофатита. Для десорбции применяется водяной пар, CO_2, щелочь, бензол, метанол, нагревание в атмосфере N_2; задача регенерации адсорбентов окончательно еще не разрешена. Биохим. очистка СВ должна проводиться с улавливанием промежуточных продуктов окисления, из числа которых удалось выделить муконовую к-ту (выход до 15%) — ценное сырье для произ-ва пластмасс. Образование ее наблюдалось под действием *Bac. coli*, плесневых грибов и некоторых других организмов. Н. Ваксберг

1851. **Обработка сточных вод шерстомоек коллоидным бентонитом. Фын, Лундгрен** (Treatment of wool scouring wastes with colloidal bentonite. Fong W., Lundgren H. P.), Text. Res. J., 1955, 25, № 12, 994—1000 (англ.)

Лабораторные исследования показали, что дополнительная обработка сточных вод шерстомоек (после добавки H_2SO_4 до pH 3—4) 5%-ной водн. суспензией бентонита значительно повышает степень их очистки и осветления. Так, обработка бентонитом повышает выход жира до 96% от содержащегося в воде кол-ва против 67%, получаемых при чисто кислотном методе. Снижение окисляемости, достигаемое в результате сопоставляемых обработок, составляет соответственно 60% и 33%. А. Матецкий

1852. **Обработка нитратами сточных вод, содержащих сероводород. Шульце** (Über die Nitratbehandlung von Schwefelwasserstoffhaltigen Abwässern. Schulze Eberhard), Gas- und Wasserfach., 1954, 95, № 14, 452—453 (нем.)

За последние годы для очистки легкозагнивающих сточных вод (СВ) консервных, винокуренных и других предприятий широко применяются биологич. пруды. Во избежание образования в последних H_2S (в случае перегрузки) в СВ добавляют нитраты, которые восстанавливаются денитрифицирующими бактериями до элементарного азота $4\ KNO_3 + 5C = 2\ K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$ или до аммиака $2C + NaNO_3 + 3H_2 = NaHCO_3 + NH_4HCO_3$. В денитрификации участвуют и серобактерии: $6\ KNO_3 + 5S + 2H_2O = 3K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 3N_2$. Вода прудов может служить хорошим удобрением. Л. Гюнтер

1853. **Бактериологическое исследование сточных вод сахарной промышленности. Андерсен** (Bacteriological examinations of waste water. Andersen Erik), Sugar, 1954, 49, № 10, 52—54, 64 (англ.)

1854. **Удаление сточных вод консервных заводов. Паркер** (Disposal of cannery wastes. Parker C. D.), Austral. Food Manufact., 1953, 4, № 23, 44, 48 (англ.)

1855. **Теория и практика очистки сточных вод молочной промышленности методом аэрирования. Поргеш** (Waste treatment by optimal aeration — theory and practice in dairy waste disposal. Porges Nandor), J. Milk and Food Thechnol., 1956, 19, № 2, 34—38 (англ.)

Обобщены итоги лабор. исследований и эксплуатационных данных, полученных на опытных установках, по очистке сточных вод молочной пром-сти аэрированием с активным илом. Длительно эксплуатировавшаяся опытная установка производительностью 11 *м³/сутки* очищала воды с ХПК — 2000 *мг/л* за период аэрирования 6 час. при конц-ии активного ила 5500 *мг/л*. В. Разнощик

1856. **Обзор очистки сточных вод дрожжевой промышленности. Дворжак** (Přehled o čištění vod droždárenských. Dvořak J.), Voda, 1956, 35, № 4, 116—118 (чеш.)

1857. **Состав и нитрифицируемость осадков некоторых бытовых и промышленных сточных вод Кларк, Гадди** (Composition and nitrification characteristics of some sewage and industrial sludges—1952. Clark K. G., Gaddy V. L.), Farm Chemicals, 1955, 118, № 10, 41—45 (англ.)

Установлено, что удобрительная ценность (определенная по скорости нитрификации) свежего избыточного активного ила значительно выше по сравнению со сброженным и с осадками сточных вод предприятий кожевенной пром-сти. Приводятся данные по содержанию общего N, P_2O_5, K_2O, CaO, MgO, Fe_2O_3, S, Cu, B, Mn, Mo, Zn и зольности в 18 различных осадках (сырой и сброженный избыточный активный ил, сброженный осадок из первичных отстойников, осадок сточных вод предприятий кожевенной пром-сти.) В. Разнощик

1858. **Переработка ила на канализационных сооружениях в Бирмингеме. Хьюитт** (Sludge digestion at the Works of the Birmingham Tame and Rea District Drainage Board. Hewitt C. H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 39—52 (англ.)

Описана работа 5 станций (производительностью 6—245 тыс. *м³/сутки*), широко применяющих анаэробное брожение (АБ) первичного ила и осадков из биофильтров. Приведены подробные данные, характеризующие кол-во и состав ила на разных стадиях АБ, емкость сооружений, произ-во газа, эффективность процесса. В процессе АБ разлагается ~ 2/3 от общего кол-ва грубодисперсных примесей сточных вод (СВ) (139—329 *мг/л*), что соответствует снижению БПК$_5$ на 25—45% (73—102 *мг/л* O_2). При обработке бытовых СВ нагрузка распределяется почти поровну между процессами АБ и окислительными, при обработке производственных СВ преобладают последние. М. Губарь

1859. **Исследование ускоренного процесса сбраживания осадка сточных вод. Морган** (Studies of accelerated digestion of sewage sludge. Morgan Philip F.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 4, 462—476 (англ.)

Лабораторные исследования показали, что при рециркуляции диффундирующего газа по объему метантенка с целью перемешивания сырого и сброженного осадка продолжительность сбраживания может быть сокращена на ²/₃ (до 7,2 суток), а нагрузка на сооружения повышена до 5,58 *кг/м³* органич. в-ва. Рециркуляция осуществляется установкой в центре сооружения почти на дне диффузоров для подачи газа. После 7,2-суточного сбраживания осадок хорошо обезвоживается. Рекомендуется проектная нагрузка на метантенк 3,2 *кг/м³* органич. в-ва. Л. Гюнтер

1860. **Борьба с образованием корки при брожении осадка сточных вод. Фурман** (Scum control in sludge digestion. Fuhrman Ralph E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 4, 453—461 (англ.)

Описан новый способ разрушения корки, состоящий в подаче под нее газа. Такой метод препятствует образованию корки на вновь введенных в эксплуатацию сооружениях и разбивает существующую корку. При этом нагрузка на метантенки, работающие с обогревом, может быть увеличена до 1,9—2,4 *кг/м³* органич. в-ва. На сооружениях в Торонто успешно разрушали корку толщиной в ~4,5 *м*, содержащую 20% сухого в-ва, из которых свыше 60% не подвергаются сбраживанию. Л. Гюнтер

1861. **Как избежать закисания метантенков. Бакмейер** (How to avoid sour digesters. Backmeyer David P.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 10, 369—378 (англ.)

Параллельные опыты на производственных метантенках на очистной станции г. Цинцинати показали, что при конц-ии летучих к-т <1800 *мг/л* (в пересчете на CH_3COOH), pH ~ 7 и содержании в выделяемом газе CO_2 <3 об. % пусковой период без добавления зрелого

осадка длился 60—100 суток, а при добавлении зрелого осадка — сокращался до 18 суток. При конц-ии летучих к-т > 4000 *мг/л* метантенк должен опорожняться. Нормальная работа метантенка характеризуется следующими показателями: общая щелочность ⩾ 2000 *мг/л*, летучие к-ты < 300 *мг/л*, pH ⩾ 7,0 и содержание CO_2 в выделяемом газе <36%. В. Разнощик

1862. **Предварительное изучение процессов быстрого компостирования.** Уайли, Пирс (A preliminary study of high-rate composting. Wiley John S., Pearce George W.), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1955, 81, № 846, 1—28 (англ.)

Для замены медленно протекающего в анаэробных условиях (6—12 месяцев) процесса компостирования (К) отбросов было исследовано в лабор. условиях К городского мусора в спец. аппаратах емк. 66 *л* при непрерывном перемешивании и аэрировании. Определялись влажность и т-ра смеси, кол-во органич. в-в (ОВ), С, N, рН и состав образующихся газов (CO_2 и H_2O). В процессе К происходило термофильное аэробное разложение ОВ, сопровождающееся повышением т-ры до 70°. Процесс К продолжался 4—10 суток, после чего т-ра смеси снижалась до окружающей, а кол-во ОВ уменьшалось на ~30%. Установлена степенная зависимость скорости образования CO_2 и H_2O от т-ры смеси. Объемное соотношение $CO_2 : O_2$ составляло 0,87—0,91. Оптимальная степень аэрации 600—1800 *л/сутки* воздуха на 1 *кг* ОВ, оптимальная влажность исходной смеси 55—69%. Скорость перемешивания не влияет существенно на процесс К. М. Губарь

1863. **Возможное использование ила сточных вод.** Томсон, Морган (Conservation potential of sewage sludge. Thomson James F., Morgan James M., Jr), Water and Sewage Works, 1955, **102,** № 13, 532—535 (англ.)

Илы (И), образующиеся при очистке сточных вод, могут применяться в качестве удобрения. Приведено кол-во питательных в-в в различных И. Указаны способы и стоимость их подготовки (обезвоживания), произ-во И в США и область их с.-х. применения. М. Губарь

1864. **Очистка и нанесение защитных покрытий на магистральные трубопроводы.** Франк, Перкинс (Water main cleaning and lining. Frank J. A., Perkins A. G.), Water and Sewage Works, 1955, **102,** № 6, R169—R171, R174, R175, R177—R179 (англ.)

Образование отложений и коррозия повышают шероховатость водопроводных магистралей, понижая этим их пропускную способность (ПС). На ряде магистралей найдено, что коэфф. ПС (по Хазену) за 30 лет снизился с 130 до 80. Для восстановления ПС применяют внутреннюю очистку труб, которая, однако, мало эффективна; трубы после очистки снова обрастают за несколько месяцев и ПС падает до исходной; более радикальным является покрытие труб изнутри слоем цементного р-ра, отношение песка к цементу в р-ре 1,5 : 1. Цементное покрытие полностью восстанавливает ПС до проектной величины, не обрастает, держится очень прочно и одновременно предохраняет трубы от коррозии. Покрывать трубы следует при монтаже или сразу после их механич. очистки. Разработаны машины для механизированного покрытия труб изнутри, позволяющие изменять толщину покрытия от 5 до 10 *мм*. Г. Крушель

1865. **Эксплуатация фильтросов.** Ро (Air diffuser maintenance. Roe Frank C.), Water and Sewage Works, 1955, **102,** № 6, R-267, R-271, R-272—R-275 (англ.)

С целью предохранения фильтросов (Ф) от забивки (пылью из воздуха, капельками масла, ржавчиной и осадками сточных вод) следует придерживаться следующих правил: непрерывно подавать воздух; поддерживать постоянным давление воздуха; следить за плотностью Ф; периодически дезинфицировать Ф, пропуская вместе с воздухом Cl_2. При периодич. очистке пор Ф с водяной стороны опрыскивают Ф 80% H_2SO_4 с добавкой 2% $Na_2Cr_2O_7$, выдерживают 2 дня и продувают воздухом; промывают р-ром NaOH и снова продувают; можно производить промывку 12%-ным р-ром NH_3. Иногда применяют промывку хлорной водой или обдувку песком. Очистку с воздушной стороны производят обдувкой песком или промывкой бензином. Г. Крушель

1866. **Неполадки в работе дозаторов.** Левек (Chemical feeder puzzlers. Leveque R. J.), Water and Sewage Works, 1955, **102,** № 6, R-91 — R-93 (англ.)

Описаны отдельные случаи неправильной работы дозаторов. Г. Крушель

1867. **Принцип проектирования насосных станций для сточных вод.** Мартин (Sewage pumping station design principles. Martin Raymond G.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28,** № 2, 150—157 (англ.)

1868. **Проектирование и применение задвижек.** Манахан (Gate valve design and application. Manahan C. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28,** № 3, 225—231 (англ.)

1869. **Малые автоматические электрические насосные станции.** Эскритт (Small automatic electric pumping stations. Escritt L. B.), Municip. Engng, 1953, **130,** № 3322, 1202, 1220 (англ.)

На станции решетки во всасывающих колодцах (ВК) заменены щелями в стенке ВК. Ширина щели 37 *мм*, высота 600 *мм*, промежутки между щелями 550 *мм*. Крупные примеси, прошедшие через щели, измельчаются дезинтеграторами. Насосы с автоматич. пуском позволяют отказаться от больших ВК, являющихся по существу отстойниками и требующих периодич. очистки. Объем ВК, равный минутной производительности насоса, дает гарантию, что пуск насоса, управляемого поплавковым регулятором, будет происходить не чаще 15 раз в час. К. Герцфельд

1870 К. **Очистка сточных вод.** Чижек (Čištění odpadních vod. Čížek Pavel. Praha, SNTL, 1956, 127, [39] s., il., 11 Kčs., Rotapvint), (чеш.)

1871 К. **Германские стандартные способы исследования вод, сточных вод и ила: физические, химические и бактериологические способы** (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische, chemische und bakteriologische Verfahren, Verlag Chemie, G. m. b. H., Weinheim a. d. Bergstrasse, 1954, 180 S., 12.40 DM) (нем.)

1872 Д. **Река Днепр как источник хозяйственно-питьевого водоснабжения на участке Днепродзержинск — Днепропетровск.** Шелюг М. Я., Автореф. дисс. канд. мед. н., Днепропетр. мед. ин-т, Днепропетровск, 1956

1873 П. **Способ доочистки от коллоидных примесей предварительно обработанных вод, идущих для промышленного использования.** Рихтер (Verfahren zur Feinreinigung vorbehandelter Gebrauchswässer von kolloidalen Stoffen. Richter Adolf) [Eigentum des Volkes. VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 7364, 12.08.54

Для удаления таких колл. примесей, как $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, а также скоагулированные органич. соединения рекомендуется фильтрование воды через анионитный фильтр. Материал для загрузки фильтра представляет собой искусств. смолу, являющуюся продук-

том конденсации длинноцепочечных молекул с очень крупной решеткой. Регенерация материала фильтра состоит в пептизации коллоидов с помощью относительно слабого р-ра электролита кислого или щел. характера с последующей обратной промывкой фильтра. Наиболее пригодны для заполнения фильтра продукты конденсации формальдегида с фенилендиамином и производными дифенилена. В зависимости от заряда удаляемых коллоидов анионит применяется в OH- или в Cl-форме. С. Конобеев

1874 П. **Способ приготовления растворов, содержащих активный хлор. Петерс** (Verfahren zur Herstellung von wässerigen Lösungen mit einem Gehalt an elementarem und/oder aktivem Chlor. Peters Karl) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 924749, 7.03.55

Способ приготовления р-ров, содержащих активный Cl_2, состоит в том, что вода смешивается с большим избытком Cl_2 в шаровом смесителе, образуя пену. Пена засасывается эжектором (возможно с добавкой р-ра щелочи или извести) и пропускается через ряд шаровых смесителей, в которых образуется р-р хлорной воды. Г. Крушель

1875 П. **Способ удаления из воды солей марганца. Фрейхольд** (Verfahren zur Entmanganung von Wässern. Freyhold Helmut von) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 930140, 11.07.55

Для удаления солей Mn^{2+} из воды ее сперва аэрируют, а затем добавляют силикат натрия в кол-ве, примерно равном кол-ву Mn^{2+}. Если в воде содержатся также соли Fe^{2+}, то дозу силиката нужно увеличить, причем процесс удаления Mn^{2+} улучшается. Воду после такой обработки направляют без предварительного отстаивания на обычные гравиевые фильтры, поверхность зерен которых покрывается активным слоем, поглощающим Mn. Активность осадка со временем не снижается. После накопления осадка и снижения пропускной способности фильтра последний промывают обычным способом. Процесс мало зависит от pH воды, который может лежать в пределах 5,5—10. Скорость фильтрования можно доводить до 15 *м/час*. Г. Крушель

1876 П. **Кран для водоумягчителей. Робертс** (Valve for water softeners. Roberts V. F.), Англ. пат. 719023, 24.11.54

Предложена конструкция многоходового крана с ручным приводом от маховичка для обслуживания катионитных фильтров. Расход воды регулируется плоским диском, прижимаемым к корпусу крана давлением воды; в диске и корпусе имеются прорези, по которым протекает вода. Г. Крушель

1877 П. **Очистка воды для питания паровых котлов** (Epuration des eaux d'alimentation des chaudières) [Sulzer Freres, Soc. Anon.]. Франц. пат. 1074412, 5.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 467 (франц)].

Добавок воды для питания паровых котлов обессоливается и присоединяется к возвратному конденсату, вместе с которым подвергается повторному обессоливанию. При обессоливании добавка воды работа производится до истощения материала, при обессоливании смеси добавка с конденсатом — до появления проскока. Н. Брызгалов

1878 П. **Проточный осветлитель для сточных вод. Бинфорд** (Continuously orepating clarifier tanks for sewage liquids containing gritty and non-gritty solids. Binford Thomas A.) [Dorr-Oliver Inc.]. Пат. США 2713027, 12.07.55

Патентуется устройство радиального отстойника для осветления сточных вод, содержащих песок и легкие грубодисперсные примеси. А. Фихман

1879 П. **Очистка сточных вод. Логан, Фишер** (Sewage treatment. Logan Robert P., Fischer Anthony J.) [Dorr-Oliver Inc.]. Пат. США 2723231, 8.11.55

Патентуется конструкция осветлителя со взвешенным осадком для очистки сточных вод. Во взвешенном слое, помимо адсорбции, происходит биохим. аэробное окисление. Предусмотрена регенерация активного ила в выносном регенераторе. Насыщение воды O_2 осуществлено при помощи перемешивания. В. Разнощик

1880 П. **Обработка органических отходов** (Treatment of organic waste matter) [British Organic Products Ltd]. Австрал. пат. 161443, 10.03.55

Предложен процесс анаэробного сбраживания сточных вод совместно с находящимися в них органич. осадками, с получением газа, содержащего большой процент CH_4. Остающийся в сточных водах осадок смешивается с тонкоизмельченными органич. отходами, сбраживается в аэробных условиях и идет на изготовление компостов. С. Конобеев

1881 П. **Способ умерщвления яиц аскарид в бытовых сточных водах. Баумхёггер** (Verfahren zum Keimunfähigmachen von Askarideneiern in Fäkalien. Baumhögger Walter) [Deutsche Abwasser-Reinigungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927740, 16.05.55

Для умерщвления яиц аскарид, содержащихся в бытовых сточных водах, последние фильтруют и осадок сбраживают при 25—30° (фильтрат может быть использован для орошения). Сброженный осадок подается под давлением через сопло в камеру, где нагревается в течение 5 мин. голым паром до 55°. При этом белок свертывается и яйца аскарид умерщвляются. С. Трудов

1882 П. **Удаление фенолов из сточных вод** (Separation of phenols from waste water) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 716886, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2652 (англ.)]

Большие конц-ии фенола в промышленных сточных водах могут быть снижены до <100 *мг/л* путем применения 4—12-ступенчатой противоточной экстракции неомыляющимися экстрагентами, относящимися к классу углеводородов, эфиров, кетонов или азотсодержащих оснований. Экстрагент может быть использован повторно после дистилляции и обработки щелочью. С. Конобеев

1883 П. **Процесс удаления фенолов из сточных вод газовых заводов** (Procédè d'èlimination des phénols, des eaux résiduaires de l'industrie gazière) [Gas de France (Service National)]. Франц. пат. 1027493, 12.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2819 (нем.)]

Для удаления остаточных фенолов из сточных вод, подвергшихся обесфеноливанию, их пропускают через анионитные фильтры. В качестве анионитов применяют продукты окисления, конденсации и полимеризации анилина, мочевины, меламина или фенилированных диаминов. С. Конобеев

1884 П. **Прибор для измельчения мусора и других твердых отходов** (Apparatus for disintegrating solids in garbage or like waste) [New Zealand Textile Engineers, Ltd]. Англ. пат. 719 509, 1.12.54

С целью удаления через канализацию твердых отбросов для их измельчения предлагается дезинтегратор, состоящий из вращающегося барабана с ножами, проходящими между ножей неподвижной крышки. Описано взаиморасположение ножей. Л. Милованов

См. также: Анализ Ca^{2+} и Mg^{2+} 1183; Al^{3+} 1184; F^- 1256; фенол 1180. Физ.-хим. основы технологии: гидролиз Al^{3+} и Fe^{3+} 502; кислородные комплексы акт. углей 565. Внутрикотловые процессы: разложение N_2H_4 682; р-римость $CaHPO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$ 376. Иониты: обзор 597, 598; терминология 599; ионообменное равновесие 605; обмен анионов глинами 607; избирательная адсорбция 609; синтез анионитов 2568;

ионитные мембраны 611; роторные ионообменные колонки 612. Коррозия: в системе горячего водоснабжения 3209; $(NaPO_3)_6$ как замедлитель коррозии 3227. Утилизация и удаление отходов: фильтрование угольного шлама 1891. Аппаратура: фильтрующие среды 3257. Подготовка воды для бумажной пром-сти 2691.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

1885. **О теплоте смачивания водой витренизированного и фюзенизированного вещества некоторых углей Средней Азии. Смолина Л. Б.,** Докл. АН УзССР, 1955, № 12, 7—10 (русс.; рез. узб.)

Теплоты смачивания ингредиентов среднеазиатских углей измерялись в калориметре Андрианова. Показано, что витренизированные компоненты плохо смачиваются и пропитываются водой и часто имеют жесткую структуру, в то время как фюзенизированные ингредиенты хорошо смачиваются и впитывают до 100% воды, т. е. являются резко гидрофильными. Сделан вывод, что различие в прочности связи гидрофильных групп гуминовых к-т с молекулами воды для витренизированных и фюзенизированных в-в обусловлено их различной структурой. Набухающие и окисленные разности бурых углей характеризуются более высокими значениями теплот смачивания. Установлено, что смачивание образцов неполярными жидкостями — бензолом и керосином — дает незначительные тепловые эффекты, что указывает на явную гидрофильность поверхности частиц на стадии бурых углей. Предположено, что при повышении степени углефикации и образовании более жестких и компактных структур происходит гидрофобизация в-ва углей. М. Липец

1886. **Окисление угля азотной кислотой. Часть IV. Применение графостатистического метода при исследовании нитрогуминовых кислот. Дурен** (The nitric acid oxidation of coal. Part IV. Application of the graphical-statistical method to the interpretation of the investigations on the nitrohumic acids. Duuren B. L. van), J. S. Afric. Chem. Inst., 1953, 6, № 2, 31—35 (англ.)

Изучались диаграммы зависимости (соотношения): число атомов водорода (число атомов углерода, число атомов кислорода), число атомов углерода. Р-ции окисления, дегидрогенизации, гидрогенизации, дегидратации, отщепления CH_4, декарбоксилирования выражаются на диаграмме прямыми линиями. Исследовались смесь нерастворимых в эфире нитрогуминовых к-т, полученных при окислении углей HNO_3, а также фракция от осаждения ацетоном эфирной вытяжки. Часть III см. J. S. Afric. Chem. Inst., 1951, 4, № 2, 17—34. А. Очкин

1887. **Ингибиторы низкотемпературного окисления каменных углей. Терпогосова Е. А.,** Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1954, № 4, 147—151

Проведено испытание кузнецкого угля на окисление до и после обработки ингибиторами; в качестве окислителей применялись перекись водорода и воздух (при 100—160°). Уголь смачивался жидкостью, служащей ингибитором: эмульсией керосина и автола со щелочью, самими нефтепродуктами, мылами, жирными к-тами, известковым молоком, высушивался на воздухе и окислялся перекисью водорода. До и после окисления определялись т-ры возгорания в смеси с твердым окислителем (T и T_1). Лучшими ингибиторами оказались нефтепродукты и их эмульсии ($T - T_1 = 1$—$6°$), слабее действуют мыла ($T - T_1 = 9$—$17°$), жирные к-ты ($T - T_1 = 6$), известковое молоко ($T - T_1 = 14°$). Необработанный уголь имел $T - T_1 = 36°$. Н. Кондуков

1888. **Методика и практическое значение определения содержания ксилитов в мягких бурых углях. Якоб, Вагнер-Бегер** (Zur Methodik und praktischen Bedeutung der Bestimmung des Xylitgehaltes in Weichbraunkohlen. Jacob Helmut, Wagner-Beeger Sigrid), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 44, 80—95 (нем.)

Предложена методика определения ксилитов (лигнитов), основанная на ручной отборке проб угля класса 1—6 *мм*. Показано, что присутствие фракции 1—0 *мм* мешает определению. На искусств. смесях, содержащих от 10 до 50% ксилитов установлено, что средняя погрешность определения колеблется в пределах $\pm 0,4$—$\pm 0,9$. Определение содержания ксилитов существенно для брикетирования и коксования, так как ксилиты улучшают прочность брикетов и понижают прочность кокса. С. Гордон

1889. **К вопросу о плавкости угольной золы. Шукнехт** (Zur Frage des Schmelzverhaltens von Kohlenaschen. Schuhknecht W.), Glückauf, 1956, 92, № 1-2, 52—53 (нем.)

Приводятся результаты определения т-р плавления 2 проб угольной золы, проведенного различными лабораториями, в окислительной атмосфере и смешанной окислительно-восстановительной атмосфере. Разница в значениях т-ры плавления достигает 80—135° в окислительной и 130—150° в смешанной атмосфере. Опыты по влиянию характера газовой среды на точность определения т-ры плавления угольной золы показали, что наибольшие отклонения в параллельных определениях, достигающие 150°, наблюдаются в атмосфере, состоящей из 50% H_2 и 50% водяного пара; в этой же среде получается и наиболее низкое абс. значение т-ры плавления. В средах: воздух, 50% воздуха + 50% водяного пара, 50% N_2 + 50% водяного пара, 50% светильного газа + 50% водяного пара и H_2, расхождения в параллельных определениях невелики. Б. Энглин

1890. **К вопросу получения сверхмалозольных концентратов из донецких каменных углей. Майер Д. М.,** Науч. тр. Харьковск. горн. ин-та, 1956, 3, 57—60

Структура каменных углей Донецкого бассейна (ДКУ) и распределение в них зольных элементов изучались с помощью микроскопич. и петрографич. методов исследования. Показано, что ДКУ резко отличаются друг от друга как по содержанию минер. включений, так и по ряду физ. свойств. Проведенные автором опыты по флотационному обогащению тощих ДКУ показали возможность получения концентратов с выходом 65—76,6%, при зольности 0,5—0,95%. Сделан вывод, что многие ДКУ могут давать достаточно высокие выходы концентратов с миним. зольностью (до 1%). Для практич. решения проблемы получения сверхмалозольных концентратов из ДКУ важно подобрать подходящий метод обогащения. М. Липец

1891. **Влияние различных факторов на фильтрацию угольного шлама под вакуумом. Симон, Пенсон** (Contribution à l'étude de l'influence des divers facteurs conditionnant la filtration sous vide des schlamms de charbons. Simon G., Melle, Pinçon A.), Mines, 1955, 10, № 3, 275—282 (франц.)

При фильтрации угольного шлама, содержащего 30% частиц <0,1 *мм* с конц-ией 475 *г/л*, с добавками коагулянта в кол-ве 56—168 *г/л* производительность фильтра увеличилась со 168 до 360 *кг/час/м²*. Показано, что с повышением конц-ии вдвое производительность фильтра увеличивается втрое. Наличие частиц <0,1 *мм* в кол-ве >35% замедляет фильтрацию. С. Гордон

1892. Охлаждение буроугольных брикетов. Тренклер (Beitrag zur Kühlung von Braunkohlenbriketts. Trenkler Harro), Braunkohle, 1955, 7, № 15/16, 325—333 (нем.)

Процесс сушки буроугольных брикетов после прессования рассматривается в связи с капиллярным строением угля. Установлено, что быстрая сушка (24—36 час.) улучшает прочность брикетов, особенно в первые 4 часа. Охлаждение следует вести в насыщ. влагой атмосфере или даже при опрыскивании брикетов водой. Предложено применение для этой цели ленты, движущейся со скоростью 0,068 *м/сек*, на которой охлаждение достигается за 12 мин. С. Гордон

1893. Усреднение углей и шихты на коксохимических заводах. Зашквара В. Г., Сапожников Я. Ю. Черкасская Э. И., Сталь, 1955, № 10, 871—879

Даны результаты заводских опытов усреднения качества угля по зольности, содержанию летучих в-в и S путем послойной загрузки в штабель или бункер и выдачи угля в разрез слоев. Усреднение проводилось на механизированном складе, в бункерах дозировочного отделения и угольной башне коксохимич. з-дов. Показано, что наибольший эффект усреднения достигается в основных штабелях угольного склада; усреднение в бункерах и угольной башне значительно менее эффективно вследствие одновременного заполнения и неполного опорожнения бункеров. Рекомендуется загрузку угля в бункеры производить над выпускными отверстиями и учитывать оптимальные условия усреднения при проектировании складов, бункеров и угольных башен. В. Кельцев

1894. Интенсификация процесса улавливания бензола. Кафаров В. В., Дытнерский Ю. И., Кулик И. И., Кокс и химия, 1956, № 3, 47—49

Исследование зависимости эффективности работы насадочных колонн (НК) от линейной скорости газа показало, что предельные скорости газа приводят к значительному возрастанию производительности НК. Оптимальным режимом для эксплуатации НК является режим эмульгирования. Приведено ур-ние для вычисления скорости газа, отвечающей этому режиму, и схема опытной установки эмульгационного скруббера. Проведенные на Московском коксогазовом з-де испытания по эмульгационному режиму показали значительную интенсификацию процесса поглощения сырого бензола из коксового газа в скруббере. Сделан вывод, что осуществление режима эмульгирования позволит заменить 3—4 типовых скруббера одним скруббером общей высотой 4—5 *м* и слоем насадки 1,5—2 *м*. При этом сопротивление скруббера не превышает 400—450 *мм*. М. Липец

1895. Соотношение между 10% точкой выкипания и равновесной кривой выкипания для смол. Ланда, Шешулка (O vztahu mezi křivkami desítiprocentové destilace a křivkami rovnovažne mžikové destilace u dehtů. Landa S., Šešulka V.), Paliva, 1955, 35, № 9, 263—267 (чеш.; рез. русс., нем.)

Разработан метод построения рановесной кривой выкипания (РКВ) смолы, исходя из разгонки по Энглеру. При этом за основу выбирается точка, лежащая в середине 10% кривой, являющейся точкой пересечения с РКВ. Из наклона 10% кривой с помощью ур-ния кубич. параболы рассчитывается наклон РКВ. Б. Энглин

1896. Получение белого парафина с помощью селективных растворителей. Пецольд (Zur direkten Gewinnung von Weißparaffin mit selektiven Lösungsmitteln. Pezold Ernst v.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 1-2, 9—14 (нем.)

Приведены результаты лабор. исследований по экстракции смесями различных р-рителей парафиновой массы, полученной из каменноугольной смолы. В качестве р-рителей применяли: ацетон, 99% C_2H_5OH, он же с 2% C_6H_6; C_6H_6, бутанол, легкий бензин, CH_3OH, петр. эфир, CS_2, CCl_4. Выделенный парафин характеризовали т-рой плавления и содержанием масла. Исследования показали, что применение р-рителей позволяет получать в более короткий срок более высокие выходы белого парафина, чем другие методы. При применении CCl_4 отмечается образование HCl. Б. Энглин

1897. О составе фракций 180—330° генераторной и туннельной смол сланцев Прибалтийского месторождения. Гуляева Л. И., Пышкина Н. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 137—151

Приводятся результаты исследования группового хим. состава дистиллатов сланцевых смол, для чего исследуемый продукт разделялся адсорбционным хроматографич. методом на отдельные фракции. Показано, что фракции 180—330° генераторной и туннельной смол имеют практически один и тот же групповой хим. состав. В них определены: парафиновые и олефиновые углеводороды нормального строения, причем среди последних найдены полиеновые и диеновые с сопряженной двойной связью; циклоолефины, нафтены; ароматич. углеводороды бензольного ряда и с конденсированными кольцами; кислые и нейтр. О-соединения и S-соединения. Разработан адсорбционный хроматографич. метод отделения бромопроизводных углеводородов от предельных углеводородов. Б. Энглин

1898. Каталитическая термополимеризация средних фракций сланцевой смолы с синтетическим алюмосиликатом. Добрянский А. Ф., Уус Э. Г., Изв. АН ЭстССР; Eesti NSV Teaduste Akad. toimetised, 1955, 4, № 4, 599—608

Показано, что при полимеризации обесфеноленной дизельной фракции (d_4^{20} 0,9096, вязкость при 20° 7,05*сст*, кокс по Конрадсону 0,27%, пределы кипения 230—346°, мол. в. 209, S 0,90%) смолы из генератора полукоксования сланца над синтетич. алюмосиликатным катализатором (К) можно наряду с дизельным топливом (43—49%) получить также и смазочные масла типа веретенных, машинных и автотракторных с выходом до 30%. Оптимальными условиями полимеризации являются т-ра 240—250°, продолжительность контакта 10 час., кол-во К 75% от веса исходной фракции. Отработанный К может быть регенерирован после крекинга смолистых отложений на нем (при 400°, в течение 20—30 мин.) в потоке воздуха по принятой в пром-сти крекинга схеме. Г. Марголина

1899. Производство газа на установке Талли для безостаточной газификации. Талли (Gas manufacture by the Tully complete gasification process. Tully J. E.), Gas Times, 1954, 81, № 830, 28, 33—38 (англ.)

1900. О термическом разложении пылевидного бурого угля Александрийского месторождения в потоке водяного пара. Каширский В. Г., Петелина В. С., Лобачева Н. Б., Якорева А. Р., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 253—258

Описаны результаты лабор. опытов, проведенных в реакторе с внешним обогревом. Перегретый до 440—450° водяной пар подавался в кол-ве 8—9 *г/мин*, что соответствует расходу пара 1 *г* на 1 *г* угля; т-ра потока смеси на выходе из реактора изменялась от 620 до 840°. Показано, что скоростной нагрев пылевидного топлива в условиях интенсивного массо- и теплообмена в потоке пара влияет на состав и качество продуктов термич. деструкции органич. в-ва угля. При т-ре потока выше 600° наблюдается значительное увеличение вы-

хода газа, обогащенного водородом и окислами углерода в результате окисления кокса водяным паром и углекислотой. При термич. разложении буроугольной пыли отмечается резкое уменьшение образования смолы и соответствующее увеличение выхода газа и газового бензина. Последний содержит преобладающее кол-во ароматич. соединений при т-рах $> 700°$. Установлена зависимость состава и свойств пылевидного кокса и водн. конденсата от т-ры пиролиза угля. Теплотворность пылевидного кокса превышает 5500 *кал/г*. Сделан вывод о возможности энергохимич. использования бурых углей путем термич. разложения угольной пыли в потоке пара. М. Липец

1901. **К вопросу о коллоидно-химическом анализе каменноугольного дегтя. Маллизон** (Beitrag zur kolloidchemischen Analyse des Steinkohlenteers. Mallison H.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, **5**, № 9, 287—290 (нем.)

Предложено разделение дегтя для аналитич. целей на фракции различных дегтевых смол и масел с помощью избирательно действующих р-рителей: 1 фракция — не растворимые в антраценовом масле и пиридине высокомолекулярные дегтевые смолы; 2 фракция — не растворимые в бензоле среднемолекулярные дегтевые смолы; 3 фракция — не растворимые в метаноле низкомолекулярные дегтевые смолы; 4 фракция — не растворимые в разб. водой метаноле среднемолекулярные дегтевые масла; 5 фракция — растворимые в разб. водой метаноле низкомолекулярные дегтевые масла. Навеска дегтя для анализа берется 1 *г*, пека 0,8—0,6 *г*. Дан подробный ход анализа и приведена таблица выходов указанных фракций для различных дегтей и пеков. Предложена ф-ла для вычисления выхода кокса из пеков и дегтей на основании данных фракционного состава. Вычисленные выходы кокса близко совпадают с полученными экспериментально по методу Брукмана — Мука в платиновом тигле. А. Кузьмина

1902. **Погрешность при определении двуокиси углерода в угле. Нелсон, Шипли** (Errors in the determination of carbon dioxide in coal. Nelson J. B., Shipley D. E.), Fuel, 1955, **34**, № 4, 404—408 (англ.)

При определении карбонатной CO_2 минер. части угля разложением фосфорной к-той по стандартному методу получаются заниженные результаты. Найдено, что при замене фосфорной к-ты 4%-ной HCl достигается бóльшая полнота разложения. При данной конц-ии HCl нет опасности выделения паров HCl и их влияния на кол-во определяемой CO_2. С. Гордон

1903. **Новые пути физико-химического исследования продуктов низкотемпературного гидрирования. Хюттинг, Кюнханс, Заагер** (Neue Wege zur physikalisch-chemischen Untersuchung des TTH-Abstreifers. Hüttig Erhard, Kühnhanss Gerhard, Saager Johannes), J. prakt. Chem., 1954, **1**, № 1-2, 41—56 (нем.)

Низкотемпературное гидрирование (НТГ) смеси буроугольной смолы и 10—35% легкого масла протекает при т-ре 300—480° и парц. давлении H_2 220—270 *ат* на сульфидных катализаторах. Полученные продукты разгоняются на бензин, тяжелый бензин, среднее и дизельное масло, а тяжелые продукты обеспарафиниваются и дают веретенное и машинное масла. В работе сделаны попытки разработки более тонкого анализа содержащихся компонентов в продуктах НТГ и получения непрерывных физ.-хим. данных при протекании процесса, что основывается на сопоставлении между собой двух-трех известных констант. Состав углеводородов (У), содержащих кроме насыщ. У и ароматич. соединения в области выкипания бензиновой фракции можно определить из соотношений между рефрактометрич. параметром $n—d/2$ и плотностью. Продукты, выкипающие до 120°, оцениваются предварительным фракционированием, а затем разделяются компоненты, выкипающие при 120—160°, парафины, нафтены и ароматич. У. Разгонка проводится в нормальной аппаратуре. Отогнанные фракции исследуются хроматографически. Тяжелый бензин, среднее дизельное масло разгоняются по колонке диам. 3 *см* и длиной 240 *см*, а веретенное и машинное масло на колонке высотой 9 *м*. Ароматич. соединения и смола вымываются из колонки бензолом и ацетоном. Дано графич. соотношение между плотностью и рефрактометрич. константой в интервале до 200° для 1, 2 и 3-х кольцевых нафтенов, парафинов, нециклич. моноолефинов, ароматич. У. В координатах $n — d/2$ и d^{20} построен треугольник, позволяющий для любой фракции, лежащей внутри треугольника, определить содержание ароматич. У, парафинов, нафтенов. Дано графич. изображение содержания углеводородов этих классов в зависимости от плотности при т-рах выкипания $< 160°$. Г. Стельмак

1904. **Уменьшение размера частиц и разделка проб кокса для общего анализа. Мотт, Тернер** (The size-reduction and sample-division of the moisture sample of coke for general analysis. Mott R. A., Turner R. W.), Gas World, 1955, **142**, № 3703, 31—38, 40 (англ.)

Согласно английскому стандарту, 1 *кг* пробы кокса с размером частиц 1,25 *см* измельчается до 0,3 *мм*, из полученного продукта отбираются пробы в 112 *г*, измельчающиеся до 72 меш. Для предотвращения погрешности при таком методе разделки образцов вследствие трудности равномерного перемешивания вручную предлагается спец. лабор. мешалка. Показано распределение зольных элементов во фракциях кокса разной крупности, причем наибольшая зольность (при тонком измельчении до 240 меш) отмечена в самых крупных и самых мелких фракциях. Во избежание ошибок рекомендуется всю исходную пробу в 1 *кг* измельчать до 14—72 меш в лабор. мельнице. В этом случае погрешность не превышает $\pm$ 0,02%. С. Гордон

1905 Д. **Теория и методы расчета раскрытия минералов при дроблении и гравитационном обогащении углей. Звягин Б. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1956

1906 Д. **Изучение новых путей переработки нейтральной части каменноугольной смолы. Раукас М. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

1907 Д. **Исследования в области обесфеноливания каменноугольных масел. Спицын А. К.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1956

1908 Д. **К вопросу о механизме образования кокса из торфа. Новичкова Е. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. торф. ин-т, М., 1956

1909 П. **Деалкилирование и обессеривание ароматических углеводородов** (Désalcoylation des hydrocarbures aromatiques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1039760, 9.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3488 (нем.)]

Моноциклические ароматич. углеводороды (толуол, ксилол, этилбензол (триметилбензол) обрабатывают H_2 при 500—600° (лучше 540—570°) и 200—300 *ат* в присутствии Al_2O_3, SiO_2- или алюмосиликатного катализатора, содержащего один или несколько окислов Pb, Mo, W и Mn или же один (или несколько) свободных металлов из числа указанных выше. Примеры: ксилол и H_2 пропускают при 550° и 200 *ат* над «суперфильтролем» (алюмосиликат); получают (в вес. %) C_6H_6 24 и $C_6H_5CH_3$ 48. Обработкой каменноугольного бензола, имеющего 0,6% S в виде S-соединений, H_2

при 550° и 250 *ат* в присутствии Al_2O_3 — SiO_2-катализатора получают бензол, содержащий 0,025% S; при использовании в качестве катализатора окислов Mn, Mo и Al получают бензол с содержанием 0,003—0,008% S в виде S-соединений. В. Красева

1910 П. Газы с высокой и низкой теплотворной способностью (Gases of high and low calorific value) [Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.-G.]. Австрал. пат. 166871, 23.02.56

Процесс одновременного получения газов с высокой и низкой теплотворностью из твердых топлив при деструктивной перегонке с помощью твердых теплоносителей (Т), поддерживаемых в цикличном потоке, и газификации кокса, образующегося при деструктивной перегонке, для получения генераторного газа (Г), состоит в произ-ве Г при т-ре более высокой, чем т-ра, необходимая для нагрева рециркулирующего Т для обеспечения деструктивной перегонки (или низкотемпературной карбонизации), нагревании рециркулирующего Т этим Г и передаче Т пневматически или в виде турбулентного потока или псевдоожиженного слоя. Г. Марголина

1911 П. Получение синтез-газа из твердых топлив. Пири, Мак-Кейн, Мозес (Preparation of synthesis gases from carbonaceous solids. Peery Luther C., McKane Robert H., Moses Douglas V.) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517135, 4.10.55

Предложен способ получения синтез-газа ($H_2 + CO$) из пылевидного угля (по различным вариантам патента — из битуминозного угля, пластич. состояние которого наступает при $\sim 400°$, а также из угля, 90% которого проходит через сито 200 меш), заключающийся в: 1) суспендировании угля в перегретом паре; 2) смешении суспензии с кислородом (конц. $O_2 > >90\%$) в кол-ве, достаточном для конверсии угля в CO и H_2, но недостаточном для образования CO_2 и H_2O; 3) введении этой смеси в невоспламененном состоянии и при т-ре, соответствующей началу перегонки (по варианту патента выше точки росы смеси, но ниже т-ры перехода угля в пластич. состояние), в зону горения при скорости, не допускающей проскока пламени в зону смешения (при битуминозном угле > 15 *м/сек*); 4) неполном сжигании угля в зоне горения при 1200—1700°. Зона смешения в поперечном сечении имеет длину $\geqslant 25$ ее диаметров. Приведена технологич. схема процесса. В. Кельцев

1912 П. Способ получения водорода конверсией газов, содержащих окись углерода. Мидбродт (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch Konversion von kohlenoxydhaltigen Gasen. Miedbrodt Carl) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 930029, 7.07.55

Предложен способ получения водорода многоступенчатой конверсией с водяным паром CO-содержащих газов с промежуточным охлаждением частично конвертированного газа и отмывкой его от CO_2 водой под давлением, отличающийся тем, что частично конвертированный газ, охлажденный и освобожденный от основной массы CO_2 путем промежуточной отмывки, для своего нагрева перед II ступенью конверсии подогревается вначале теплом конверсии II ступени, а затем за счет перепада в кол-ве тепла между 1-м и 2-м слоями катализатора конверсии I ступени. Полностью конвертированный газ подвергается 2-ступенчатой отмывке от CO_2, при этом часть промывной воды, получаемой при отмывке конечного газа, используется для отмывки от CO_2 частично конвертированного газа. Прилагается схема процесса. С. Гордон

1913 П. Способ удаления кислых составных частей из газов. Карл (Verfahren zur Entfernung von säuren Bestandteilen aus Gasen. Karl Alfred) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929 986, 7.07.55

Предлагается улучшение способа удаления из газов (напр. полученных при переработке угля) кислых составных частей (HCN, H_2S, NO и др.) пропусканием очищаемого газа через твердую очистную массу (люксмассу). Улучшение состоит в том, что люксмассу пропускают через вибрационный грохот с ситом 2 *мм* и частотой колебания 1500 *гц* непосредственно в очистные ящики, при этом насыпной вес просеянной массы составляет 780—800 *кг/м³*. Б. Энглин

1914 П. Способ и вращающийся фильтр для фильтрации газов, находящихся под давлением, в частности газа дальнего газоснабжения. Ширп (Verfahren und Umlauffilter zum Filtern von unter Druck stehenden Gasen, insbesondere von Ferngas. Schirp Aloys). Пат. ФРГ 931 254, 4.08.55

Предложен способ фильтрации газов, находящихся под давлением, заключающийся в том, что газ обычным способом пропускается через вращающийся фильтр (ВФ), к которому непрерывно подводится промывная жидкость, при этом скорость вращения ВФ регулируется в зависимости от давления газа. Управление ВФ осуществляется электрорегулятором, работающим от мотора через манометр, присоединенный к корпусу фильтра. Приведены схема и описание фильтра. Б. Энглин

См. также: Битумные дорожные покрытия 1736, 1758. Гуминовые к-ты 1793. Дальнее газоснабжение 3247, 3263. Газоочистка 3254. Анализ газов 3331. Газификация угля 3345. Газовые заводы, техника безопасности 3353. Сточные воды коксохимич. заводов 1849, 1850, 1883, 1885

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

1915. Применение атомной энергии при переработке нефти.— (To study use of atomic energy in petroleum reactions.—), World Petrol., 1955, **26**, № 1, 42—43 (англ.)

Фирмой Standard Oil Development Co сооружена лаборатория для исследования влияния атомной радиации на процессы переработки нефти и произ-ва нефтехим. продуктов. Двухлетние предварительные исследования показали возможность применения γ-лучей, получаемых из Co-источника для р-ций полимеризации. Радиоактивные изотопы позволяют активизировать процессы крекинга, изучать действие присадок к топливам и маслам, поведение смазок в механизмах, а также исследовать вопросы, связанные с происхождением нефти. А. Чочиа

1916. Микробиология в нефтяной промышленности. Дейвис, Апдеграфф (Microbiology in the petroleum industry. Davis John B., Updegraff David M.), Bacteriol. Revs, 1954, **18**, № 4, 215—238 (англ.)

Обзор. Роль микроорганизмов в процессах образования, переработки и хранения нефти и нефтепродуктов. Библ. 107 назв. А. Чочиа

1917. Новая портативная газолиновая установка в Перу. Фрис (How Peru's new portable gasoline plant operates. Fries Herbert), Petroleo Interamer, 1955, **13**, № 2, 49—53 (англ.; исп.)

Описана абсорбционная газолиновая установка (ГУ), рекомендуемая для небольших месторождений. ГУ перерабатывает 22 500 *м³* газа в сутки при давл. 7 *ата*,

извлекая нестабильный газолин с упругостью паров по Рейду 1240 *мм* рт. ст. Из 1 *м*³ газа извлекается 0,32 *л* газолина, расход абсорбционного масла с уд. в. 0,825 составляет 25 *г/мин.* Десорбция газолина производится отдувкой газом при давлении 0,63 *ата* и т-ре 30°; расход газа на десорбцию 2,25 *нм*³/*мин*. После выделения газолина последний рекомпримируется и возвращается в абсорбер. Стабилизация бензина производится при 4,6 *ата*; т-ра в рибойлере 71°. Н. Кельцев

1918. Подготовка нефти к переработке на установке с гравийным фильтром. Булиан, Рённеке (Die Aufbereitung von Erdöl in einer Kiesfilteranlage. Bulian W., Roenneke H.), Erdoel-Z. Boh-und Fördertechn., 1956, **72**, № 3, 309—312 (нем.)

Приведены схема, принцип действия и описание работы указанной установки. Б. Энглин

1919. Вязкость нефтяных эмульсий. Беньковский В. Г., Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, № 9, 8—12

Исследована вязкость трех нефтяных эмульсий типа вода — масло при конц-ии воды от 0 до максимально возможной, при которой эмульсия еще сохраняет устойчивость, при т-рах 20—50°. С увеличением содержания воды в эмульсии вязкость ее возрастает и достигает 4—7-кратной величины при 45—50% содержания воды. При более высоком содержании воды в эмульсии наблюдается очень резкое возрастание ее вязкости, связанное с образованием структуры, что подтверждается данными по предельному напряжению сдвига. Образование структуры прежде всего происходит в высокосмолистых нефтях. С повышением т-ры вязкость эмульсий при низких и средних конц-иях воды уменьшается почти линейно. При более высоком содержании воды в эмульсии наблюдается очень резкое снижение вязкости при повышении т-ры, связанное с разрушением структуры. Дано эмпирич. ур-ние зависимости вязкости эмульсии от содержания воды, пригодное для практич. применения при содержании воды $\leqslant$ 35%. Б. Энглин

1920. Развитие нефтехимической промышленности Канады. Хатчисон, Стивенс (The Canadian petrochemical industry a rapid expansion. Hutchison A. W., Stevens R. G.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 4, 38—40, 42, 44, 49—51 (англ.)

Обзор достижений нефтехим. пром-сти в Канаде по материалам IV Международного нефтяного конгресса в Риме в 1955 году. Библ. 18 назв. М. Энглин

1921. Нефтяные ксилолы. Их разделение и окисление.— (Petroleum xylenes. Their separation and oxidation.—), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 12, 232—233, 236—237, 239 (англ.)

Обзор произ-ва ксилолов из нефти по материалам IV Международного нефтяного конгресса в Риме в 1955 году. Библ. 34 назв. М. Энглин

1922. О нафтеновых углеводородах, содержащихся в высококипящих фракциях нефтей. Жердева Л. Г., Потанина В. А., Кроль Б. Б., Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 13—23

Абсорбционным разделением на силикагеле с десорбцией метановым р-рителем из высококипящих фракций различных нефтей выделены и изучены фракции нафтеновых углеводородов (НУ) различного строения. Окисление различных фракций НУ в бомбе Буткова кислородом под давл. 15 *ат* при 150° в течение 3 час. показало, что стабильность НУ зависит от их строения и мол. веса. С повышением мол. веса уменьшается окисляемость как малоциклич. так и полициклич. высокомолекулярных НУ. Высокомолекулярные малоциклич. НУ, выделенные из остаточных фракций нефтей, при окислении не дают липкого кислого осадка (ЛО), растворимого в спирте, а образуют небольшое кол-во сухого осадка (СО), не растворимого в спирте. Высокомолекулярные полициклич. НУ окисляются значительно легче, чем малоциклич. близкого мол. веса, и образуют значительное кол-во ЛО (в основном) и СО. НУ с мол. в. <500, выделенные из дистиллатов различных нефтей, разной цикличности отличаются повышенной склонностью к окислению по сравнению с высокомолекулярными, выделенными из высококипящих концентратов нефтей, и образуют в большом кол-ве только ЛО, характеризующийся высоким кислотным числом. При добавлении 10—15% малоциклич. высокомолекулярных НУ, выделенных из остаточного масла, к малоциклич. НУ близкого структурно-группового состава, выделенным из дистиллатного масла сернистых нефтей, стабильность последних повышается в два раза. Это наблюдается и при смешении дистиллатного масла с остаточным. Б. Энглин

1923. Использование нефтяного кокса для получения химических продуктов. Джонс, Паркер, Стробел (Petrochemical profits from refinery cokes. Jones E. L., Parker F. D., Strobel W. B.), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 8, C23 — C24, C26 — C28 (англ.)

Доходность нефтеперерабатывающих з-дов может быть повышена за счет переработки нефтяного кокса на CaC_2 с последующим получением ряда продуктов, главным образом ацетилена. Рассмотрена технологич. схема з-да производительностью $\sim$20 000 *т* в год CaC_2. Н. Кондуков

1924. Современный завод по переработке нефти, получению из нее химических продуктов и облагораживанию угля. Рейнский олефиновый завод в Весселинге. Розер (Neuzeitliche Werke der Erdölverarbeitung, Petrochemie und Kohleveredlung. Die Rheinischen Olefinwerke in Wasseling. Rosser Otto) Erdöl und Kohle, 1945, **9**, № 1, 13—16 (нем).

1925. Рост производства нефтехимических продуктов и его значение для нефтяной промышленности. Хьюз (The growing petrochemical industry-what it means to the oil producer. Hughes T. G.), Petrol. World and Oil., 1955, **52**, № 52, 11—12 (англ.)

Произ-во нефтехим. продуктов в США в 1955 г. составило 14 млн. *т*, а в 1975 году увеличится до 24,5млн. *т*. В настоящее время в США на нефтехимикаты перерабатывается $\sim$ 1% сырой нефти и газа. В 1975 г. эта цифра должна возрасти до 2%. М. Энглин

1926. Опытная установка для получения химических продуктов из нефти. Фостер, Недлер, Питерсен, Шарра (Petrochemical research pilot plant. Foster C. V., Knedler O. A., Petersen J. F., Sharrah M. L.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 849—853 (англ.)

Описана опытная установка для получения хим. продуктов из нефти, а также присадок к смазочным маслам. Указаны детали устройства помещения, хранилища, вспомогательных служб и приспособлений: нагревательные устройства, водоснабжение, система подачи сжатого воздуха, вакуума и электроэнергии, вентиляция и освещение. Приведены данные по технике безопасности. Л. Херсонская

1927. Ускоренный вывод двухпечных установок термического крекинга на нормальный режим. Эрлих Б., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 6, 9—10

Для устранения недостатков, наблюдающихся при выводе двухпечных установок термич. крекинга на режим, предлагается одновременная горячая циркуляция продукта на обеих печах до 370—390°, после чего печь глубокого крекинга выключают из системы. На печи легкого крекинга производят форсированный подъем т-ры до нормальной. Свежее сырье направляют на шестую тарелку ректификационной колонны, что

позволяет ускорить загрузку печи легкого крекинга и вывод ее на режим. Частичное перераспределение потока сырья между низом и шестой тарелкой колонны позволяет обеспечить питание флегмой печи глубокого крекинга. Затем налаживают нормальную стабилизацию и защелачивание бензина. Годовая практика работы показала, что время вывода установок на нормальный технологич. режим ускоряется на 3—4 часа. А. Чочиа

1928. **Влияние изменения технологических параметров на показатели каталитического крекинга при работе на тяжелом сырье. Прошкин А. А.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 1, 3—6

Повышение т-ры сырья на выходе из печи в реактор (с 455—468° до 477—492°), увеличение расхода пара на сырье (с 2,8—3,0% до 5,0—5,4%) и снижение т-ры катализатора на входе в реактор (с 550 до 520°) при каталитич. крекинге вакуумного газойля позволяет резко снизить расход катализатора (с 1,01—1,3 до 0,46—0,56%) и содержания на нем остаточного кокса (с 3,6 до 1,94—2,11 из реактора и с 1,67—1,7 до 0,46—0,51% из регенератора). Кроме того облегчается работа регенератора, улучшается детонационная характеристика моторного бензина, повышается его выход (с 25,6—26,4 до 27,74—29,10%), а также выход компонента дизтоплива (с 32,6—33,6 до 36,56—39,91%). Общая загрузка установки, с учетом циркулирующего сырья, в отдельные дни была доведена до 900—920 *т/сутки*. Изменение режима позволяет работать на более тяжелом сырье. Б. Энглин

1929. **Упрощенный способ снижения углистых отложений. Спенсер** (Simplified control of carbon laydown. Spencer Hollis A.), Petrol. Process, 1954, **9**, № 7, 1083—1084 (англ.)

Сравнительно простая схема приборов в установке каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором позволяет максим. снизить углистые отложения на катализаторе. Последнее достигается регулированием потока воздуха, поступающего в генератор, и т-ры на выходе газового потока из генератора, где установлена контрольная термопара. А. Чочиа

1930. **Распределение изомеров в углеводородах, синтезированных по методу Фишера — Тропша. Макдоналд, Суитт, Холл** (Isomer distribution in the hydrocarbon products of the Fischer—Tropsch synthesis. Macdonald P., Sweett F., Hall C. C.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 10, 536—541 (англ.)

В целях исследования хода р-ции при синтезе по Фишеру — Тропшу были детально изучены продукты, полученные с катализатором Co- Th- Mg на кизельгуре в реакторе с неподвижным слоем при давл. 10,2 *атм*, при составе газа $H_2 : CO = 2$ и объемной скорости в час 110. Продукт А, содержащий 40% спиртов, был получен в указанных условиях на протяжении 4 дней при 170°. Конверсия составляла 15%. Продукт В был получен в тех же условиях, но при 190°, конверсия 65% (2% спиртов). Были изучены также продукты, полученные с Fe-катализатором, пропитанным 2% K_2CO_3 и сплавленным при 1000°. Процесс проводился при рециркуляции газа состава $H_2 : CO = 1,2$. Продукт С был получен в небольшом реакторе с неподвижным слоем при 230° и давл. 30 *атм* (конверсия 70%), а D — в реакторе диам. 2,54 *см* с «кипящим» слоем при 320° и 20 *атм* (конверсия 90%). Продукты р-ции разгонялись на колонке с 10 тарелками в пределах 20—100°, кислородные соединения удалялись промывкой водой и р-ром KOH, 20 час. обработкой при 100° в автоклаве и, наконец, промывкой водой. Олефины гидрировались и разгонялись в пределах 36—83°. Фракции исследовались по поглощению в ИК-области. Было установлено, что во всех продуктах превалирует *н*-гексан (I). Для ряда продуктов CoA, CoB, FeA и FeB было найдено соответственно (в мол. %) *н*-гексана: 96,5; 94,5; 79,5 и 70,2; 2-метилпентана 1,2; 3,2; 8,1 и 13,0; 3-метилпентана 1,7; 2,2; 8,2 и 10,4; 2,3-диметилбутана 0,3; 0,1; 0,9 и 1,2 и небольшое кол-во бензола, циклогексана и метилциклопентана. Из приведенных данных следует, что повышение т-ры р-ции обусловливает уменьшение кол-ва углеводородов с прямой цепью. Fe несколько повышает кол-во изосоединений. Для выяснения вопроса, является ли разветвление цепи результатом изомеризации, синтетич. *н*-гексан был подвергнут контактированию с катализатором FeB. Продукты р-ции и исходный *н*-гексан были гидрированы и подвергнуты анализу в ИК-спектрометре. Результаты показали, что изомеризация проходит в крайне незначительной степени. Е. Покровская

1931. **Крекинг нефтяных остатков на коксогазовом заводе (Берлин — Мариендорф). Бауш** (Ölspaltung zur Spitzengaserzeugung in der Gaskokerei Berlin — Mariendorf. Bausch Herbert), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 2, 90—93 (нем.)

Описание установки по крекингу нефтепродуктов для покрытия потребности в газе в часы пик. Б. Энглин

1932. **Использование продукции газолиновых заводов для химического производства. Крокетт** (The natural-gasoline producer's stake in chemical manufacture. Crockett L. O.), Oil and Gas J., 1955, **53**, № 50, 162, 165—166, 169, 172—178 (англ.)

Обзор хим. продуктов, получаемых из этана, пропана, бутана и газового бензина. Отмечается целесообразность переработки газового бензина в высокооктановое моторное топливо путем каталитич. реформинга и гидроформинга, а также произ-ва из него бензола, толуола, циклогексана, ксилолов. Н. Кельцев

1933. **Методы удаления меркаптанов без применения водорода. Часть I. Химические методы. Шервуд** (Méthodes d'élimination des mercaptans sans utilisation de l'hydrogène. Première partie. Methodes chimiques. Sherwood Peter W.), Techn. et applic. pétrole, 1956, **11**, № 122, 4376—4378 (франц.)

Обзор хим. методов удаления меркаптанов из бензиновых и лигроиновых фракций без применения водорода: окисление с использованием комплексных солей Co, применяемых в виде 10%-ного р-ра в крезоле, снижающее содержание S в керосине с 0,18% до отрицательной докторской пробы, в бензине с 0,25 до 0,001—0,004%; окисление плумбитом натрия, гипохлоритом (содержание S уменьшается на 40—70%), $CuCl_2$ в твердой фазе или в р-ре; обработка безводн. $AlCl_3$. Библ. 9 назв. Г. Марголина

1934. **Расчет адсорбции и десорбции. Часть 1. Основы расчета. Парекх** (Absorption and stripping design. Part 1. Basis for design method. Parekh R. H.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 6, 123—126 (англ.)

Изложены принципы графич. и аналитич. методов расчета процесса абсорбции и десорбции углеводородных систем. Н. Кельцев

1935. **Экстракция сернистым ангидридом сернистых соединений и ароматических углеводородов. Влияние кислых промоторов. Арнолд, Лин** (Sulfur dioxide extraction of sulfur compounds and aromatics. Effect of acid promoters. Arnold R. C., Lien A. P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 2, 234—240 (англ.)

Прибавление к жидкому SO_2 кислых промоторов позволяет использовать его для одновременной экстракции сернистых соединений и ароматических углеводородов. Исследовано промотирующее действие $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, BF_3. Наиболее перспективным

является применение BF_3 в кол-ве 2 молей на *г-атом* S в загрузке. Изучение велось на нефтяных продуктах и искусств. смесях гептана с сернистыми соединениями различных типов и мол. вес. Механизм обессеривания состоит в образовании полярных комплексов молекул промоторов с атомами S сернистых соединений. Описан процесс 2-ступенчатой экстракции керосина промотированным SO_2. В I стадии обессеривание составляет 74%, деароматизация 16%, во II стадии соответственно 88 и 59%. С. Гордон

1936. **Очистка дешевых остаточных топлив для газовых турбин с помощью промывной системы. Ландис** (Washing system cleans up residual fuel for low-cost gas-turbine operation. Landis D. M.), Power, 1955, 99, № 7, 78—80 (англ.)

Сжигание остаточных тяжелых топлив в газовых турбинах вызывает образование осадков и коррозию деталей вследствие присутствия V и Na в золе топлив. Было установлено, что соотношение Na : V в золе должно быть $\leqslant$0,3 для предупреждения коррозии от V_2O_5, промотируемого присутствием Na_2SO_4. Позже было показано, что как Na, так и Ca промотируют образование отложений и кол-во Na в топливе должно быть снижено до 0,004—0,005%, а Ca до 0,005—0,006%. Наиболее дешевый способ очистки тяжелых остаточных топлив, разработанный за последние 5 лет, заключается в следующем: к нагретому топливу добавляют деэмульгатор и тщательно перемешивают его с промывным р-ром. Последний должен иметь плотность на 3—4% выше, нежели исходное топливо для обеспечения лучшего центрифугирования; он должен содержать магниевую соль, предупреждающую коррозию от V_2O_5. Смесь далее центрифугируется через два последовательно поставленных сепаратора Лаваля. Во избежание потерь верхний слой топлива над спущенными в отстойник осадками и грязью непрерывно закачивается обратно в первый сепаратор через отверстие в нижней его части; твердые осадки, скопляющиеся на дне отстойника, периодически удаляются. З. Векслер

1937. **Контактно-каталитическое облагораживание туймазинского бензина. Шуйкин Н. И., Тулупова Е. Д.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 220—225

Приведены результаты двустадийной каталитич. обработки туймазинского бензина прямой гонки с концом кипения 200°. В первой стадии бензин при 80—100° в течение 6—20 час. обрабатывали 6—10% $AlCl_3$, в результате чего он полностью обессеривался и подвергался изомеризации, при этом 8,9% пятичленных нафтенов превращались в шестичленные и 10—12% *н*-алканов в углеводороды изомерного строения. Вторую стадию обработки — дегидрогенизацию проводили при 300—305° над углем, содержащим 10% Pt или при 310—315° над $Al_2O_3 + SiO_2$, содержащим 30% Ni, при этом кол-во ароматич. углеводородов в бензине повышалось с 8 до 28%. В результате двустадийного процесса октановое число бензина повышено с 37,5 до 50 пунктов без ТЭС и с 59,6 до 71,6 с 1,5 *мл* ТЭС. Одна порция $AlCl_3$ может быть использована для трех последовательных операций, вследствие чего расход его не превышает 2—3,5%. Проведена также изомеризация *н*-гептана и *н*-октана на $AlCl_3$. Б. Энглин

1938. **Разделение углеводородных смесей получением аддуктов с мочевиной. Фрёйнд, Батори** (Die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen durch Carbamidaddukte. Freund Michael, Báthory Joseph), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 4, 237—241 (нем.)

Обзорный доклад, прочитанный 6 октября 1955 г. (Карлсруе) на годичном заседании Германского о-ва изучения нефти и химии угля. Библ. 13 назв. М. Энглин

1939. **Исправления к статье: Шлиф «Способ выделения *н*-парафинов из смеси углеводородов с помощью мочевины»** (Berichtigung. Schlief H.), Chem. Technik, 1954, 6, № 11, 630 (нем.)
К РЖХим, 1955, 22205

1940. **Пирролы, фенолы и пиридины, содержащиеся в дистиллате гильсонита. Сугихара, Соренсен** (Some pyrroles, phenols and pyridines contained in a gilsonite distillate. Sugihara James M., Sorensen David P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 963—966 (англ.)

При пиролизе асфальтита — гильсонита получают дистиллат с выходом ~ 55%. Последний фракционируют, собирают фракции: (*а*) выход 6,5%, т. кип. 35—120°, (*б*) выход 31%, т. кип. (60—150°/13 *мм*. Фракция (*а*) не содержит N и S. 1 *кг* фракции (*б*) обрабатывают 20 *г* металлич. K (100°, 4 часа), твердую часть разлагают 50 *мл* спирта, затем 250 *мл* воды, извлекают эфиром 6 *г* пиррольной фракции (*в*), т. кип. 50—95°/15 *мм*; водн. слой подкисляют, извлекают 9 *г* фенольной фракции (*г*). Из жидкой части извлекают 40%-ной H_3PO_4 6 *г* пиридиновой фракции (*д*), т. кип. 160—220°. Р-р 12 *г* фракции (*в*) в петр. эфире хроматографируют на магнезолцелите, получают 4 *г* пиррола (I) и 1,5 *г* 2-метилпиррола (II). I идентифицирован в виде пикрата, тетрайодпиррола, пиррол-1-уксусной к-ты, ее амида, пиррол-2-карбоксанилида и продукта конденсации с фталевым ангидридом; II — в виде 5-метилпиррол-2-карбоксанилида, 1-*n*-нитробензоил-2-метилпиррола и продукта конденсации с фталевым ангидридом. Фракцию (*г*) разгоняют, хроматографируют, выделяют фенол, *о*-крезол, 3,5-диметилфенол и 1-нафтол, идентифицированные в виде арилоксиуксусных к-т, бромпроизводных и 3,5-динитробензоатов. Фракцию (*д*) фракционируют перегонкой, хроматографируют. Для выявления зон применяют Na-соль тетрайодфенолфталеина, с которой пиридины дают бесцветные комплексы. Выделяют 4-пиколин, 2,6-, 3,4- 2,5-и 3,5-лутидины и 2, 3, 5-триметилпиридин, идентифицированные в виде пикратов, хлормеркуратов, хлорплатинатов и стифнатов. Г. Дядюша

1941. **Исследование церезинов и парафинов нефтей с применением молекулярной перегонки. Баклагин А. П.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 264—274

Исследованы парафины и церезины, выделенные из ряда нефтей с применением вакуум- и молекулярной перегонок. Парафины и церезины характеризовали мол. и уд. весами, показателем преломления, анилиновой точкой, р-цией с олеумом. Церезины (Ц), выделенные из фракции нафтеново-метановых нефтей, имеют более разветвленные молекулы и более высокий мол. вес по сравнению с Ц из фракций метановых нефтей. Исследования подтверждают гипотезу Добрянского о происхождении и превращении Ц, а именно, что в результате раскрытия цикла высокомолекулярных конденсированных циклич. углеводородов, содержащихся в нефтях, образуются Ц с сильно разветвленными молекулами, которые затем теряют боковые цепи, причем происходит уменьшение их мол. веса. В конечном итоге Ц превращаются в парафины. Б. Энглин

1942. **Очистка озокерита с предварительной его деасфальтизацией в эмульсии. Полищук С. А.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 3, 16—19

Разработан способ частичного обессмоливания деасфальтизацией в эмульсии озокерита-сырца, сильно загрязненного асфальтово-смолистыми и минер. в-вами, основанный на образовании эмульсии типа «вода в озокерите» и последующем гравитационном разделении без разрушения эмульсии. При этом уменьшается расход H_2SO_4 на ~ 50%, сокращается про-

должительность технологич. цикла и повышается выход церезина (напр., с 50 до 64%). Для получения водно-озокеритовой эмульсии в качестве водн. фазы служит 2%-ный р-р нафтеновых мыл, получаемый защелачиванием средних и тяжелых погонов нефти; разделение производится путем отстаивания или центрифугированием при 100°. Деасфальтизация в эмульсии дает озокериты с одинаковой остаточной смолистостью (7—8%); содержание церезина в бориславском озокерите-сырце повышается с 72,8% до 78,9%, кол-во асфальтенов снижается с 2,35% до 0. Г. Марголина

1943. Исследование сплавов из нефтяных и синтетических церезинов и парафинов. Родзаевская В., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 5, 19—22

Изучены сплавы из синтетич. и нефтяных восков для выяснения возможности замены нефтяного церезина синтетическим в различных парафино-церезиновых сплавах. Показано, что микроструктура сплавов из синтетич. и нефтяных восков различна. При сплавлении синтетич. продуктов наблюдается структура, характерная для металлич. сплавов — переход от механич. смеси к твердому р-ру и образование промежуточной структуры, типичной для эвтектич. сплава, чего не происходит при сплавлении нефтяных продуктов. Эвтектич. сплавы из синтетич. продуктов образуются с предельной конц-ией парафина 70%. Сплавы, содержащие > 70% синтетич. парафина, имеют структуру, характерную для механич. смесей. Смеси из нефтяных продуктов при добавлении к парафину только 5% церезина имеют типичную церезиновую структуру. Эти наблюдения указывают на существенное различие между сплавами из синтетич. и нефтяных восков. А. Кузьмина

1944. Научно-техническая конференция по смолам. Голлер (Pracovní konference o živicích. Holler Milan), Věst. Českosl. akad. věd. 1955, 64, № 5-6, 256—259 (чеш.)

Приведены выступления на научно-технич. конференции, происходившей 17—18 февраля 1955 г. в Чехословакии, а также решения конференции по вопросам произ-ва, улучшения качества и применения битумов и каменноугольных дегтей. Л. Песин

1945. Силикагель с хорошими осушающими свойствами. Герман (Silicagel proves good drying agent. Herrmann Robert H.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 50, 144—147 (англ.)

На газолиновом з-де в Картедже проведено промышленное испытание силикагеля для осушки природного газа. Величина поверхности силикагеля составляла 30 000 $м^2/м^3$ при размере зерен в 3—8 меш. Высота загрузки в колонне 4,5 *м* при диам. ее 9,5 *см*. Длительность цикла осушки составляла 50 час., регенерация производилась продувкой природным газом при 190°, в течение 6—10 час. Осушка осуществлялась до точки росы (—25,6°). Достигнуты высокие показатели сушки, показана хорошая устойчивость силикагеля и возможность работы при больших т-рах и давлениях. Наличие газолина в газе не ухудшает процесса осушки. С. Гордон

1946. Механизм реакции расщепления газообразных и жидких углеводородов при получении промышленных газов. II. Термически-каталитическое разложение газообразных и жидких углеводородов. Герхольд (Beiträge zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Industriegasen II. Thermisch-katalytische Zersetzung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe. Gerhold Max), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 2, 93—98 (нем.)

Рассмотрено поведение отдельных классов углеводородов при каталитич. крекинге (КК), влияние свойств катализатора на процесс расщепления при КК и течение р-ций с образованием преимущественно низкомолекулярных, олефиновых продуктов расщепления. Дан механизм р-ции КК. Библ. 37 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 79070. В. Кельцев

1947. Стабильность автомобильных и авиационных бензинов при хранении. Энглин Б. А., Калайтан Е. Н., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 21—31

Исследовано влияние состава топлив и условий их хранения на качеств. изменения при длительном хранении. Б. Энглин

1948. Нормирование содержания антиокислителя в автомобильном бензине. Гуреев А. А., Саблина З. А., Стандартизация, 1956, № 2, 75—76

Недостаточное кол-во антиокислителя в товарных автомобильных бензинах и отсутствие его в некоторых сортах бензинов обусловливают неудовлетворительную хим. стабильность большинства автомобильных топлив. Оптим. конц-ия древесносмоляного антиокислителя, зависящая от хим. состава бензина, может доходить до 100 *мг*/100 *мл* (0,13%). Показано, что применение древесносмоляного антиокислителя в такой конц-ии не вызывает затруднений при использовании бензина. Наилучший способ введения антиокислителя, от которого также зависит стабильность бензина,— непосредственное введение антиокислителя на все кол-во бензина. Рекомендуется при пересмотре ГОСТ 2084-51 ввести норму на содержание антиокислителя (0,065%—0,13%), улучшить нормы по индукционному периоду и содержанию фактич. смол и унифицировать заводские способы введения антиокислителя. А. Гуреев

1949. Образование и сгорание сажи в ламинарных пламенах. Шалла, Кларк, Мак-Доналд (Formation and combustion of smoke in laminar flames. Schalla Rose L., Clark Thomas P., McDonald Glen E.), Repts. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., 1954, № 1186, 21 pp. (англ.)

Относительная способность к сажеобразованию (С) оценивалась по максим. расходу углеводорода, при котором возможно сжигание без образования сажи. В пламенах различных горелок—диффузионной (ДГ), фитильной (ФГ), бунзеновской (БГ) для разных углеводородов С возрастает в следующем порядке: *н*-парафины > изопарафины > циклопарафины > олефины > циклоолефины > диолефины > *н*-алкилбензолы; для *н*-парафинов С возрастает с увеличением мол. веса; для изомеров и различных типов топлив с одинаковым мол. весом С больше у топлива с более прочным углеводородным скелетом. Для топлив с умеренной С (изобутан, 2,2-диметилпропан, 1-пентен) сажеобразование падает при обогащении кислородом или замещении N_2 через А; для топлив с высоким С (циклопропан, пропилен и 1-бутилен) наблюдается при низких конц-иях O_2 обратная тенденция. Повышение т-ры топлива в ДГ до 190° или т-ры топливо-воздушной смеси в БГ до 450° не изменяет С. В ДГ предельный расход (или предельная высота пламени) — линейная функция обратной величины давления в интервале 0,5—20 *ат*. Для БГ С не зависит от давления. Высота пламени БГ линейно изменяется с возрастанием расхода топлива, но в то же время возрастает способность к С. Предложен механизм С, включающий вначале дегидрогенизацию с последующим разложением до C_2H_2 и углеводородных радикалов, которые затем подвергаются полимеризации и дегидрогенизации с образованием сажи. Н. Кельцев

1950. Роль окислов азота в образовании отложений в двигателе. Спиндт, Вулф, Стивенс (Role of nitrogen oxides in formation of engine deposits. Spindt R. S., Wolfe Court L., Stevens Donald R.), Science, 1955, 121, № 3154, 836 (англ.)

Изучалась р-ция $N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO$, имеющая место в процессе работы бензинового двигателя, и показана возможность образования заметного кол-ва NO (до 0,8% от объема выхлопного газа). Найдено, что окислы азота участвуют в образовании низкотемпературных отложений в двигателе; хим. и спектр. анализы последних показали, что азот находится в них в форме алифатич. нитрогрупп. При испытаниях опытного двигателя в условиях, благоприятствующих образованию низкотемпературных отложений в среде, представлявшей искусств. смесь O_2 и CO_2, установлено отсутствие отложений. Добавление NO_2 в кол-ве, соответствующем обычно обнаруживаемому в выхлопных газах, привело к образованию значительного кол-ва отложений. По мнению авторов, образование низкотемпературных отложений в двигателе может вызываться р-цией между горючим и NO_2 в низкотемпературных условиях работы двигателя и окислением нестабильного смазочного масла при высоких т-рах, а также сочетанием этих двух р-ций. Г. Марголина

1951. **Распределение состава смеси и температуры в камере сгорания аммиачно-кислородного ракетного двигателя. Б е й к е р** (Mixture ratio and temperature surveys of ammonia-oxygen, rocket motor combustion chambers. B a k e r D w i g h t I.), Jet Propuls., 1955, **25**, № 5, 217—226, 234 (англ.)

Исследован процесс сгорания в ракетной камере, работающей на аммиаке с кислородом, с определением локальных: состава смеси r_e анализом проб газа с помощью масс-спектрометра и т-ры T_e пневматич. термометром с двумя звуковыми соплами. Измерения, проведенные на различных расстояниях от форсунки, а в каждом сечении — на различных расстояниях от стенок, показали: соответствие между значениями r_e и T_e; равномерное радиальное их распределение и полное завершение р-ции перед соплом при оптимальной работе двигателя и неравномерное распределение и неполное локальное сгорание при плохой работе двигателя. На основе результатов измерений и экстраполированных данных по хим. кинетике процесс сгорания представляется в такой последовательности: р-ция O_2 с NH_3 в стехиометрич. соотношении; смешение продуктов с неразложенным избытком NH_3. А. Соколик

1952. **Изображение вязкостно-температурной зависимости у минеральных масел посредством интерполяционных формул. В е б е р** (Über die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Mineralölen durch Interpolationsformeln. W e b e r W o l f), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 9, 643—649 (нем.)

Исследованы 3 ур-ния вязкостно-температурной зависимости у минер. масел, содержащие только 2 константы: ур-ния Уббелоде-Вальтера, Умштеттера и Фогель-Камерона. Для сравнения результатов, полученных по интерполяционным ф-лам, проводилось определение вязкости 14 минер. и 2 силиконовых масел в пределах 0—100° для маловязких масел и 0—250° для остальных масел; кроме того, в области малых вязкостей использовались данные других авторов. Показаны недостатки и преимущества отдельных ур-ний, а также область их применения. Б. Энглин

1953. **Международный конгресс по применению сернистомолибденовых смазок.** — (Congrès international sur le bisulfite de molybdène lubrifiant.—), Génie civil., 1955, **132**, № 19, 373—374 (франц.)

Конгресс в Бад-Рагаз, Швейцария, июль 1955 г. Краткое содержание докладов. Отмечены широкие перспективы применения MoS_2-смазок (моликотов) при очень высоких, очень низких т-рах и сверхвысоких давлениях. Г. Марголина

1954. **Ускоренный ламповый метод определения серы в различных нефтепродуктах. В о л ы н с к и й Н. П.**, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 84—87

См. РЖХим, 1956, 44242

1955. **Эффективность различных методов аналитической фракционировки нефтепродуктов избирательными растворителями. Р ы б а к Б. М.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 54—60

Приведены сравнительные результаты фракционировки избирательными р-рителями цилиндрового дистиллата тяжелой балаханской нефти пятью различными методами, а именно: 1) методом Брея путем прямоточно-многократной экстракции равными объемами р-рителя при постепенно повышающейся т-ре; 2) методом многократно-прямоточной экстракции при постоянной т-ре равными или увеличивающимися объемами р-рителя; 3) методом полного или частичного растворения продукта с последующим дробным выделением фракций при понижении т-ры экстрактного р-ра; 4) методом дробной фракционировки; 5) измененным автором методом Брея, в котором фракционировку проводят последовательно рядом р-рителей с возрастающими критич. т-рами растворения в них нефтепродукта с анализом не экстрактов, а рафинатов. Показано, что третий и особенно четвертый методы мало пригодны для аналитич. фракционировки масел. Более четкое разделение по хим. составу дает пятый метод, а метод Брея недостаточно эффективен для разделения многоядерных нафтеновых углеводородов. Результаты исследований, полученные для одного сырья различными методами, совершенно несоизмеримы, поэтому предложено стандартизировать методику фракционирования избирательными р-рителями, приняв за основу пятый метод. Б. Энглин

1956. **Методика определения органических остатков в отработанной серной кислоте. А л и е в Д. А.**, Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 3, 11—12

Предложены аппарат и методика анализа для определения органич. остатков в отработанной серной к-те, полученной в процессе алкилирования изобутана бутиленами, а также и в других технологич. процессах нефтепереработки. Методика основана на легкой омыляемости кислых эфиров водн. р-ром щелочей и выделении органич. остатков из нейтрализованного р-ра с помощью соответствующего р-рителя. Г. Марголина

1957. **Масс-спектрометрический контроль на нефтеперегонных заводах. К р о у** (The mass spectrometer in refinery control. C r o w e D.), Inst. Petrol. Rev., 1955, **9**, № 98, 29—35 (англ.)

Описаны принципы применения масс-спектрометра (МС) для анализа газообразных и жидких углеводородных смесей, нефтяных восков и асфальтов. Колич. анализ смеси из 20 компонентов, содержащих до 5 атомов С, выполняется с точностью до 0,1 мол. % за 20 мин., а расчет на счетно-решающей машине за 30 мин. Для анализа требуется 1 *мл* газа. Анализ жидких смесей компонентов, содержащих до 11 атомов С, с давлением паров $>$ 0,05 *мм* рт. ст. выполняется на обычном МС без существенных переделок. Анализ высокомолекулярных соединений с мол. в. до 650, включая смазочные масла, воски и асфальты, выполняется на МС с нагретой до 400° напускной системой. МС, включенный непосредственно в производственную линию, используется для автоматич. непрерывного анализа смесей и контроля технологич. процесса. И. Задорожный

1958. **Физические константы и структура смесей углеводородов. Новые графо-статистические методы и возможности их различного практического применения. В а т е р м а н** (Physikalische Konstanten und Struktur von Stoffgemischen. Neuere Entwicklungen graphishcer statistischer Methoden und ihre

verschiedenen industriellen Anwendungsmöglichkeiten. W a t e r m a n H. I.), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 3, 166—169 (нем.)
Обзор разработанных в последние годы графич. методов исследования группового углеводородного состава нефтепродуктов, основанных на определении их физ. констант. Библ. 11 назв. Б. Энглин

1959. Хроматографический метод разделения битума на отдельные группы составляющих. К л е й н ш м и д т (Chromatographic method for the fractionation of asphalt into distinctive groups of components. K l e i n s c h m i d t L a w r e n c e R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 3, 163—166 (англ.)
Хроматографический метод для разделения битумов (Б) на основные компоненты рекомендуется для изучения хим. изменений Б при их применении. В качестве адсорбента (А) используется фуллерова земля, а в качестве селективных р-рителей *н*-пентан (**I**), хлористый метилен (**II**), метилэтилкетон (**III**). Кол-во исследуемого образца 3—6 *г*. Предварительно образец Б растворяется в **I** для отделения асфальтенов. Растворимая в **I** часть Б пропускается через колонку ($d = 30$ *мм*, $h = 30$ *см*) с А при соотношении А и разделяемого продукта 15 : 1. После разделения отгоняют **I** и выделяют «светлые масла». Далее **II** выделяются «темные масла» и **III** — «асфальтовые смолы». Для выделения в-в, не извлекаемых **I**, **II** и **III**, применяют смесь 10% воды и 90% ацетона с последующей обработкой хлороформом (фракция, выделяемая ацетонхлороформом). Продолжительность анализа в зависимости от природы Б 6—8 час., воспроизводимость удовлетворительна. Приведены физ. характеристики выделенных групп компонентов и колич. содержание их в шести образцах битума. З. Саблина

1960. Нефть и ее использование. С е р г и е н к о С. Р. (원유와그의리용에쓰.엘.쎄르기엔꼬), 과학과기술, Квахак на кисуль, 1955, № 10, 42—50 (кор.)
Перев. с русс. См. РЖХим, 1956, 26589.

1961 К. Технология производства авиационных топлив. М а м е д л и М. Г. Баку, Азнефтеиздат, 1956, 136 стр., 5 р. 65 к.

1962 Д. Некоторые вопросы рациональной переработки юймынской нефти. В э н Ч ж э н - я н ь. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

1963 Д. Деароматизация керосино-газойлевых фракций каталитического крекинга. Ф о м и н ы х Л. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

1964 Д. Исследование химического состава и физико-химических свойств бензина кукерситных сланцев. Р ю н д а л Л. Я. Автореф. дисс. канд. техн. н., Таллинск. политехн. ин-т, Таллин, 1956

1965 Д. Возможность использования широкой фракции буроугольной смолы для получения автобензина методом каталитического крекинга. Р у б а н И. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1956

1966 П. Получение нефтепродуктов с очень малым содержанием серы. П о р т е р, Х а й д (Procédé de récupération à partir de pétrole brut de produits ayant une teneur en soufre très réduite. P o r t e r F r e d e r i c k W. B., H y d e J o h n W.) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Франц. пат. 1064400, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8535 (нем.)]
После удаления Na и V бокситным катализатором сырую нефть подвергают обессериванию при 399—454° и 35—105 *ат* в присутствии H_2 над катализатором, содержащим Al_2O_3, окислы Co и Mo. Жидкие продукты при тех же т-рах и давлениях отделяют от газообразных и направляют в ректификационную колонну. Б. Энглин

1967 П. Удаление ванадия и натрия из нефти и нефтяных углеводородов. П о р т е р, Н о р т к о т т (Removal of vanadium and or sodium from petroleum and hydrocarbons of petroleum origin. P o r t e r F. W. B., N o r t h c o t t R. P.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 735520, 735521, 24.08.55
Сырую нефть или нефтяные углеводороды, содержащие V и (или) Na, обрабатывают контактированием с материалом, состоящим главным образом из окисей Fe и Al, в присутствии H_2 в таких условиях т-ры и давления, при которых V и Na отлагаются на упомянутом материале. Оптим. условиями очистки являются т-ра 400—425°, давл. 35—105 *ати*, часовая объемная скорость 0,5—2 и объемная скорость рециркуляции H_2 175—1750. Обработанный продукт можно подвергать каталитич. гидрированию для удаления органически связанной S. Сырую нефть или нефтяные остатки можно очистить согласно процессу и затем подвергнуть гидроочистке с применением катализатора, состоящего из окисей Co и Mo, нанесенных на Al_2O_3. В англ. пат. 735520 обработку производят контактированием с фуллеровой землей в присутствии H_2 при тех же условиях. П р и м е р: нефтяные остатки обрабатывают контактированием с окисью Fe на глиноземе (12,8 вес. % Fe_2O_3) в присутствии H_2. Обработанный продукт имеет пониженное содержание Na, V и S. Г. Марголина

1968 П. Процессы и установки для низкотемпературного разделения. М а э р (Low temperature separation processes and units. M a h e r J o s e p h L.) [National Tank Co.]. Пат. США 2728406, 27.12.55
В процессе низкотемпературного разделения поток нефти из скважины первоначально делят на парообразную и жидкую части; охлажденную парообразную часть вводят в сепараторную зону (СЗ), где сконденсировавшиеся продукты отделяют от парообразных и уводят раздельно в виде углеводородной (УФ) и водн. фаз (ВФ). Усовершенствование заключается в раздельном удалении выделенной жидкой части из 1-й ступени разделения; переводе жидкой части в СЗ и разделении ее на УФ и ВФ при поддержании раздельно жидкой и парообразной части; раздельного удаления выделенных УФ и ВФ из СЗ. Г. Марголина

1969 П. Процесс и аппаратура для переработки нефтяных фракций и получения газа (Process and apparatus for the refining of hydrocarbon oils with production of fuel gas) [Foster Wheeler, Ltd]. Англ. пат. 714780, 1.09.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 1, 27 (англ.)]
Нефтяную фракцию направляют в реактор, содержащий слой псевдоожиженного катализатора, и нагревают до т-ры образования кокса из части масла и испарения остальной части масла. Затем вводят смесь водяного пара и воздуха, которая, реагируя с коксом, дает генераторный газ. При этом выделяется тепло, достаточное для поддержания катализатора при 540—895°. Полученный газ отделяют от паров нефтяной фракции. И. Рожков

1970 П. Коксование тяжелых углеводородных остатков. А д а м с (Coking of heavy hydrocarbonaceous residues. A d a m s C l a r k E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2698284, 28.12.54
Коксование тяжелых углеводородных масел проводится в контакте с предварительно нагретым раздробленным твердым теплоносителем в зоне коксования при низком давлении, где упомянутое масло конвертируется в основном в жидкой фазе, при этом частицы теплоносителя смачиваются маслом до слипания. Приготовляют смесь масла с 5—35% по весу воды и нагревают ее в жидкой фазе при повышенном давлении до т-ры, достаточной для мгновенного испарения воды.

Смесь при повышенном давлении поступает в зону коксования с низким давлением, где мгновенное испарение и расширение воды способствует образованию чрезвычайно тонкой дисперсии масла. Г. Марголина

1971 П. Метод конверсии газообразных углеводородов. Кит (Method of effecting conversion of gaseous hydrocarbons. Keith Percival C.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2714126, 26.07.55

Предложен процесс конверсии нормальных газообразных углеводородов, включающий смешивание предварительно подогретых газообразных углеводородов с горячим огнеупорным порошком (т-ра порошка ~983°, кол-во, достаточное для быстрого подогрева углеводородов до желаемой т-ры р-ции) и пропускание полученной смеси через удлиненную реакционную зону; газообразные продукты р-ции и порошок выпускаются в нижнюю часть расширенной вертикальной зоны, где скорость газа уменьшается достаточно, чтобы вызвать отделение порошка (соответственно плотности) от жидкого слоя. Указанный слой выдерживается в нижней части реакционной зоны при т-ре, значительно ниже желаемой т-ры р-ции для быстрого охлаждения продуктов р-ции и предотвращения вторичных р-ций. Процесс включает также удаление из нижней части реакционной зоны (ниже уровня жидкого слоя) потока порошка и подогрев после удаления, по крайней мере, части его до т-ры ~983°, и смешивание нагретого порошка с новой порцией газообразных углеводородов для их конверсии. Л. Андреев

1972 П. Получение олефинов путем крекинга углеводородных смесей (Olefins by cracking) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 200408, 19.01.56

Способ получения олефинов путем крекинга высококипящих углеводородов (ВУ) отличается тем, что смеси ВУ, содержащие <25 вес. % ароматич. углеводородов, подвергаются прямому нагреванию при $\geqslant 500°$. При этом происходит полное сгорание части крекируемого сырья в сравнительно небольшой нагревательной зоне (НЗ), предшествующей зоне крекинга и содержащей твердый агент, способствующий окислению; смесь паров из НЗ проходит через зону крекинга. Г. Марголина

1973 П. Способ превращения углеводородов. Шулц, Хелмерс (Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Schulze Walter Adolph, Helmers Carl Joyce) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. ФРГ 923377, 10.02.55

Эндотермический процесс каталитич. превращения углеводородов, в частности крекинг газойля в паровой фазе, состоит в том, что пары, нагретые до соответствующей т-ры, пропускают через катализатор, находящийся в последовательно расположенных реакционных зонах (РЗ) возрастающего объема. Для поддержания необходимой т-ры к сырью между РЗ подводят инертный газо- или парообразный разбавитель, подогретый до т-ры, превышающей т-ру р-ции. Увеличение объема РЗ пропорционально увеличению объема паров и достигается увеличением диаметра или длины РЗ. В последнем случае скорость прохождения паров сырья и разбавителя через катализатор повышается. Перед подогревателем к сырью добавляют водяной пар или другой разбавитель. Пример: к газойлю с уд. в. 0,86, выкипающему при 218—371°, добавляют 10% C_3H_8 и после нагрева до 529,4° пары газойля и C_3H_8 под давл. 5 *атм* со скоростью 1 *л* на 1 *л* в час направляются в реакционную камеру, заполненную 3,2 *м*³ бокситного катализатора. Камера представляет собою аппарат диам. 122 *см*, разделенный на четыре РЗ, длиною 24,3, 54,8, 82,2 и 112,7 *см*, отделенные друг от друга свободным пространством, шириною 10,1 *см*, в котором расположены трубы, подводящие перегретый разбавитель. Вверху первой РЗ т-ра паров падает до 512,2°, а после добавления к 40,8 *кг* сырья 5,4 *кг* C_3H_8 с т-рой 648,8° она вновь повышается до 529,4°. Аналогично поддерживается т-ра в 3-й и 4-й РЗ. Общее соотношение сырья к C_3H_8 составляет 2 : 1. После 2-часового контакта выход бензина достигает ~41%. Б. Энглин

1974 П. Конверсия углеводородных фракций с применением магнийсиликатного катализатора, содержащего небольшое количество стронция. Эриксон (Conversion of hydrocarbon oils with the use of a silica-magnesia cracking catalyst incorporated with a small amount of strontium. Erickson Henry) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2731397, 17.01.56

Активность силикатных катализаторов (К) крекинга, особенно магнийсиликатных и алюмосиликатных, повышается при введении в их состав небольшого кол-ва (0,1—2 вес. %) Sr, при этом увеличивается выход полезных продуктов конверсии углеводородных дистиллатов. Установлено, что Sr, входящий в состав К, улучшает его регенерационные свойства, повышая скорость выжигания кокса O_2-содержащим газом. Последнее особо важно для магнийсиликатного К, отличающегося низкой скоростью регенерации. Кроме того, соотношение CO_2/CO в дымовых газах регенерации не увеличивается, что обычно имеет место при промоторах сжигания. Sr вводят в состав магнийсиликатного или алюмосиликатного К пропиткой таким кол-вом водн. р-ра соли, которое полностью адсорбируется катализаторной массой и заранее устанавливается опытным или расчетным путем. Крекинговая характеристика К улучшается с повышением содержания Sr до 1%, тогда как скорость выжигания кокса является функцией кол-ва введенного Sr. Примеры: 1) алюмосиликатный гидрогель, содержащий 12 вес. % Al_2O_3, прокаливали 3 часа при 538°. Затем К смачивали р-ром $Sr(NO_3)_2$ для введения в общую композицию 0,4% Sr; 2) магнийсиликатный К с содержанием 25% MgO прокаливали, а затем пропитывали р-ром $Sr(NO_3)_2$ из расчета введения 0,4% Sr. К, промотированные Sr и непромотированные, были подвергнуты сравнительной оценке на опытной установке при контактировании стандартного газойля. В присутствии К, промотированного Sr, конверсия повышается до 55,2%. З. Векслер

1975 П. Регенерация катализаторов или контактных материалов. Сандрок (Reactivation of catalysts or contact materials. Sandrock J. D.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719644, 8.12.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 752 (англ.)]

Псевдоожиженный тонкодисперсный контактный материал находится в непрерывном циклич. движении между реакционной и регенерационной зонами. Парофазная эндотермич. р-ция органич. в-в происходит в реакционной зоне, а углеродистые отложения выжигают с контактного материала в регенерационной зоне, причем выделяющееся тепло частично используют для нагревания реакционной зоны. Регенерированный контактный материал поступает в бункер регенерационной зоны и выходит через отверстие в нижней части бункера. Жидкий или парообразный каталитич. или активирующий катализатор материал непрерывно вводят в бункер над выходным отверстием для регенерированного катализатора. В. Уфимцев

1976 П. Каталитический процесс. Флек, Билс (Catalytic process. Fleck Raymond N., Bills John L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США, 2726195, 6.12.55

При каталитич. гидроформинге углеводородов последние при 427—649° и давл. 1—35 *ат* обрабатывают богатым H_2 рециркуляционным газом в кол-ве 42,5—

170 $м^3$ газа на 159 *л* сырья. Процесс ведется в присутствии катализатора, состоящего из 60—98% Al_2O_3, 1—20% фосфорнокислого металла с атомным номером 22—42, напр. фосфорнокислого Zn, Zr, Ti, Cu, Co или металла группы Fe и 1—20% окисла Cr или Mo. В частности, предложен катализатор, состоящий из (вес. %) 60—98 Al_2O_3, 1—20 $Zn_3(PO_4)_2$ и 1—20 окиси Mo. Катализатор приготовляется путем осаждения фосфорнокислой соли на водн. геле Al_2O_3, с последующей сушкой и прокаливанием полученного продукта и пропиткой его затем окислом металла. Пример: (в ч.) к 50 водн. геля Al_2O_3, содержащего ~ 5 сухого основания, добавляют р-р 0,3 кислого диаммонийфосфата в 70 воды. К взмученной смеси добавляется р-р 0,45 безводн. $ZnCl_2$ в 5 воды. Образовавшийся гель фильтруют, промывают 3 раза 100 воды, сушат 16 час. при 110° и прокаливают 6 час. при 600°. Полученный продукт содержит (вес. %) 3,23 Zn и 1,3 P. 2,25 ч. прокаленного продукта погружают в р-р, состоящий (в ч.) из 0,5 молибдата аммония, 0,2 конц. аммиака и 2,2 дистилл. воды. После удаления избытка р-ра катализатор сушат при 110° и прокаливают 6 час. при 600°. Он содержит 11,6% окиси молибдена. Л. Пашковская

1977 П. Конверсия углеводородов в присутствии расплавленных солей. Россе (Hydrocarbon conversion with molten salt catalysts. Rosset Armand J. de) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2719113, 27.09.55

Процесс превращения углеводородного топлива, более тяжелого, чем бензин, состоит в контактировании топлива в условиях крекинга с расплавленными сульфидами P, As, Sb, Bi. Г. Марголина

1978 П. Способ получения низкокипящих углеводородов из высококипящих путем каталитического расщепления. Пир, Фре, Фюнер (Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffen durch katalytische Spaltung. Pier Mathias, Free Gerhard, Füner Wilhelm von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 886897, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11586 (нем.)]

Процесс проводится в присутствии H_2 при 350—500° и давл. 2—100 *ат*. Время работы катализатора удлиняется, повышается выход бензина и улучшаются его антидетонационные качества, если применяемые для приготовления катализатора глинозем (I) или гидроокись Al (II) промотируют металлом или соединением металла из группы Fe, а затем обрабатывают F_2 или летучим соединением фтора. II осаждают из р-ра алюмината прибавлением к-ты до $pH < 7$ и после подсушивания доводят до тестообразного состояния с помощью к-ты. II может быть получен также из р-ров сульфата или сульфита Al при т-ре > 50°, особенно 75—100°, при pH 7—10, в присутствии хлоридов или нитратов Zn, Mg, Cd, Be, Ca, Sr и Ba с последующей обработкой водн. NH_3 при 60—100°. I и II в сыром или сухом виде смешивают с Fe, Co, Ni или их солями до содержания металла ⩽ 40%, оптимально 2—20%, промывают, сушат и нагревают до 400—800°, после чего обрабатывают при нормальной или повышенной т-ре F_2, H_2F_2 или NH_4F. Порядок обработки катализатора может быть изменен. Готовый катализатор может служить носителем для металлов, окислов или сульфидов V и VI групп, особенно Mo, Cr, W, V, а также Pt, Pd, Ru. Л. Беленький

1979 П. Выделение пылевидных катализаторов из экзотермически реагирующих газов. Гарбо (Separating powdered catalysts from exothermically reactive gases. Garbo Paul W.) (Hydrocarbon Research, Inc.). Канад. пат. 515747, 16.08.55

Способ выделения увлеченных частиц катализатора (К) в парофазных каталитич. процессах, развивающих экзотермич. р-ции, проводимые в реакционной зоне при контролируемой т-ре с пылевидным взвешенным в газообразных реагентах К, заключается в прохождении газов или паров в зону, где расположен ряд фильтрующих приспособлений; фильтровании этих газов или паров при прохождении хотя бы через одно из этих приспособлений; одновременном введении в зону в обратном направлении хотя бы через одно из фильтрующих приспособлений в-ва, химически подавляющего активность увлеченных частиц К. Способ предупреждает нежелательные повышения т-ры внутри частично прореагировавших газов или паров, выходящих из зоны р-ции. Ступенчатый экзотермич. процесс синтеза углеводородов, окисленных углеводородов и смеси их из H_2 и CO при контактировании их с пылевидным К, содержащим элемент из группы Fe, в псевдоожиженном состоянии, включает следующие стадии: введение H_2 и CO в псевдоожиженный слой К, при этом реагирует лишь часть газообразных в-в; удаление из слоя К газового потока, содержащего часть непрореагировавших газообразных в-в, продукты р-ции и увлеченные частицы К; введение в выходящий газовый поток такого кол-ва каталиэаторного яда, которое химически подавляет активность частиц К, но которого недостаточно, чтобы вызвать существенное охлаждение системы вследствие абсорбции тепла; выделение увлеченных частиц К из газового потока; удаление из него по крайней мере части продуктов р-ции и катализаторного яда; введение газового потока во второй псевдоожиженный слой К, где реагирует остальная часть газообразных реагентов. Г. Марголина

1980 П. Превращение тяжелых нефтяных фракций в легкие (Conversion of heavy petroleum feed stocks into lighter products) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719872, 8.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 61 (англ.)]

Для превращения тяжелых нефтяных фракций (ТНФ) в легкие ТНФ пропускают через подогревательную и испарительную зоны при 400—620°, причем происходит частичное испарение ТНФ. Время пребывания ТНФ в зонах нагрева и испарения ~ 5 сек. и уменьшается с увеличением т-ры зоны. Далее производят механич. отделение полученного дистиллата от неиспарившейся части ТНФ. Дистиллат подвергают каталитич. крекингу в крекинг-зоне, а не испарившуюся часть ТНФ подают в зону коксования, где происходит пиролиз тяжелых остатков в турбулентном потоке инертных твердых частиц (на коксе) в течение времени, достаточного для образования нефтяного кокса. Коксовые частицы снова направляют в процесс, а продукты из зон крекинга и коксования выводят как конечный легкий продукт. Г. Стельмах

1981 П. Конверсия жидких реагирующих потоков контактированием с движущимся слоем твердых частиц. Леффер (Method for effecting the conversion of fluid reactant streams by contact with a moving bed of solid particles. Leffer Frederick A. W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2697686, 21.12.54

Способ непрерывного контактирования и конверсии реагирующего углеводородного потока с тонко раздробленными твердыми частицами катализатора (К) заключается: в поддержании непрерывно спускающегося слоя частиц К в более низко расположенной реакционной зоне (РЗ) и примыкающей расположенной выше регенерационной зоне (РГЗ); в непрерывном прохождении меньшей части катализаторного слоя (КС) в нагретом и регенерированном состоянии вниз через РЗ вместе с реагирующим углеводородным потоком, подаваемым через верхнюю часть РЗ; в разделении и удалении получающегося жидкого продукта конверсии из нижней части РЗ; в непрерывной разгрузке

отработанных частиц К из РЗ и смешении их с потоком регенерирующего газа, содержащего определенное кол-во O_2; в подъеме этих частиц К в ожиженной фазе в спускающийся КС и в верхнюю часть РГЗ, при этом частицы К поступают в верхнюю часть КС, в то время как при переключении O_2-содержащего газового потока и прохождении его вниз через верхнюю часть спускающегося КС к промежуточной части слоя в РГЗ происходит окисление и удаление загрязняющего материала из части К; в прохождении отделенной части регенерирующего газа с определенным содержанием O_2 вверх противотоком через спускающийся КС в нижнюю промежуточную часть РГЗ, при этом происходит почти полное окисление и удаление загрязняющих в-в из К; в смешении текущих вверх и вниз потоков образующихся газов и удалении их из промежуточной части слоя РГЗ; в непрерывном прохождении нагретых и регенерированных частиц К из нижней части РГЗ в верхнюю часть РЗ для контактирования с реагирующим потоком. Г. Марголина

1982 П. Каталитический процесс. А д а м с, К и м б е р л и н (Catalytic process. A d a m s C l a r k E., K i m b e r l i n C h a r l e s N., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2719111, 27.09.55

При реформинге прямогонной бензиново-лигроиновой фракции с пределами кип. 38—135° (содержащей ⩾30% углеводородов, кипящих в пределах 80—102°) последнюю контактируют над слоем псевдоожиженного тонкоизмельченного катализатора (величина частиц 20—150 μ), представляющего собой активированный при 650—1093° углерод (нефтяной кокс). Процесс проводят при обычных условиях реформинга (давл. 1—70 *кг/см*², т-ра 427—593°) в течение времени, достаточного для конверсии углеводородов (0,01—2 сек.), после чего катализатор удаляют из зоны р-ции и регенерируют при 650—1093° окислительным газом (воздух, пар, CO_2 и др.). В регенерационную зону непрерывно добавляют свежий углеродистый материал, прошедший стадию карбонизации и активации (1—10%). Накопляющиеся, богатые золой частицы удаляют с выходящими газами и заменяют таким кол-вом свежеактивированного кокса, чтобы конц-ия углерода в регенерированном катализаторе сохранялась на уровне 30—70 вес. %. В результате обработки повышается октановое число (ОЧ) бензина и улучшаются другие моторные свойства. Преимуществом процесса является применение дешевого катализатора, получаемого в самом процессе. В примере показано, что ОЧ бензина, полученного предложенным способом, повысилось по сравнению с ОЧ исходного сырья с 64,8 до 86,4, при этом бромное число возросло с 0 до 32. Выход реформированного бензина составил 74,5%. З. Векслер

1983 П. Процесс гидрирования углеводородных фракций. Х а р п е р, Л у т е р (Process for hydrogenating hydrocarbon oils. H a r p e r J a m e s I., L u t h e r M a r t i n W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2706167, 12.04.55

При обработке газойля и фракций смазочных масел, водородом в присутствии раздробленного катализатора (К) сырье подают в зону контактирования (ЗК), содержащую К, где поддерживают т-ру и давление, способствующие р-ции H_2 с жидким маслом (120—430°, давл. 1—350 *ат*). Из ЗК жидкое масло переходит в зону осаждения (ЗО). H_2 подают в нижнюю часть ЗК в избытке, скорость подачи его такова, что частицы К определенного размера находятся внутри зоны и не осаждаются, в то время как частицы меньших размеров перемещаются вверх в нижнюю часть ЗО. Обработанное масло, в основном свободное от К, удаляют из ЗО через отверстие, расположенное выше нижней части. Непрореагировавший H_2 удаляют из верхней части ЗО, смесь масла и К удаляют из нижней части ЗО, примыкающей к ЗК. Масло отделяют от К, частицы К, подвергшиеся истиранию во время процесса, удаляют из системы, а отделенное масло возвращают в ЗК. К должен проходить сито 10—100 меш. К служат окислы и сульфиды Ni, Mo, V, Zn, Cr, Fe, Co, W, Sn, промотированные окислами других металлов, и нанесенные на силикагель, MgO и др. И. Шебло

1984 П. Контактирование бензиновых фракций с активированным углем. Д р е г е р (Contacting gasoline fractions with activated carbon. D r a e g e r A r t h u r) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721832, 25.10.55

Для переработки бензиновых фракций (в том числе полученных крекингом лигроина), содержащих значительное кол-во моно- и диолефинов, а также ⩾1/3 от этого кол-ва нафтенов, их контактируют с активированным углем при 232—332°, давл. 0—14 *ати* и скорости 0,5—10 объемов жидкости на 1 объем угля в час (лучше 288—330°, давл. 3,5—10,5 *ати* и часовой объемной скорости 1,0—5,0); при этом происходит селективная конверсия диолефинов без значительной конверсии моноолефинов. Уголь можно промотировать небольшим кол-вом (0,2—10 вес. %) соединений К, напр. K_2CO_3, K_2O и KOH. Для конверсии диолефинов в крекированных лигроинах рекомендуется контактировать их с активированным битуминозным углем при 330°, 7 *ати* и скорости 1,0 объемов жидкости на 1 объем угля в час. В этих условиях не отмечается значительной конверсии моноолефинов и повышения конца кипения лигроина. Для гидрирования диолефиновых углеводородов, соответствующих по т-ре кипения бензину, в смеси их с нафтеновыми углеводородами, также соответствующими по т-ре кипения бензину, их контактируют с активированным углем в указанных выше условиях. В результате гидрирования диолефинов получают продукт, содержащий моноолефины и нафтеновые углеводороды, причем кол-во последних должно составлять ⩾1/3 исходных диолефинов. Н. Кельцев

1985 П. Реформинг углеводородов (Reforming hydrocarbons) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 166438, 19.01.56

Процесс каталитич. реформинга бензиновых углеводородов заключается в разгонке на высококипящую (ВК) и низкокипящую (НК) фракции исходного продукта, содержащего нафтеновые углеводороды и кипящего в пределах кипения бензина, раздельном реформинге этих двух фракций в присутствии H_2 над Pt-катализатором, при более высоком парц. давлении H_2 для ВК и по крайней мере в 10 раз более интенсивных условиях для НК, чем для ВК. Для ВК условия каталитич. реформинга находят согласно следующей ф-ле: $RJ = (P_{GL}/P_{GH})^2 \cdot (P_{H_2H}/P_{H_2L})^6 \cdot 2 \exp [(T_L - T_{H/122}) + (x_L + x_H/8)]$, где RJ—относит. интенсивность процесса. P_{GL} — парц. давление НК в зоне каталитич. реформинга этой фракции в *ата*; P_{GH} — парц. давление ВК в зоне каталитич. реформинга этой фракции в *ата*; P_{H_2H} — парц. давление H_2 в зоне реформинга ВК в *ата*, P_{H_2L} — парц. давление H_2 в зоне реформинга НК в *ата*; T_L — оптимальная средняя т-ра в зоне реформинга НК в градусах; T_H — оптимальная средняя т-ра в зоне реформинга ВК в градусах; x_L — конц-ия галоида в зоне реформинга НК, *г-экв*/100 000 *г* катализатора; x_H — конц-ия галоида в зоне реформинга ВК, *г-экв*/100 000 *г* катализатора. З. Векслер

1986 П. Процесс алкилирования. Ш у л ь ц е (Alkylation process. S c h u l z e W a l t e r A.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 512979, 17.05.55

В процессе получения моноалкилпроизводного ароматич. углеводорода, смесь углеводородов, содержа-

щую олефиновый углеводород (ОУ) и алкилируемый ароматич. углеводород (АУ), взятый в мол. избытке, пропускают через слой твердого гранулированного катализатора (К) в таких условиях, которые обеспечивают соединение ОУ и АУ с образованием моноалкилпроизводного АУ. К состоит из SiO_2 с добавкой 0,1—2 вес. % окиси металла из III и IV группы периодической системы; К приготовляют добавлением водн. р-ра силиката щел. металла к избытку минер. к-ты. Образующийся осадок представляет собой гель кремневой к-ты. Его промывают водой и частично подсушивают, в результате чего получают водн. кислый силикагель; последний обрабатывают водн. р-ром гидролизуемой соли металла из III и IV группы периодической системы, благодаря чему достигается активация силикагеля. Последний промывают и сушат при т-ре не выше т-ры в реакционной зоне (ЗР). Из продукта, выходящего из ЗР, выделяют фракцию, содержащую моноалкилпроизводное данного ароматич. углеводорода. В качестве примера указан метод получения моноалкилпроизводного бензола, в котором алкильная группа содержит 2—6 атомов С, из C_6H_6 и алифатич. олефина, имеющего 2—6 атомов С в молекуле; поток C_6H_6 и олефина в жидкой фазе пропускают в ЗР через слой твердого гранулированного адсорбента-катализатора, представляющего синтетич. силикагель, промотированный Al_2O_3, в таком соотношении, чтобы молярное отношение C_6H_6 к олефину было больше 1 : 1; К приготовляют через водн. силикагель, получаемый добавлением р-ра силиката щел. металла к избытку к-ты. Из смеси осаждают гель, который промывают водой для удаления растворимых в воде примесей и частично высушивают его, а затем промотируют водн. Al_2O_3 в кол-ве 0,1—2,0 вес. %. Окончательную сушку геля производят при т-ре, не превышающей т-ру в ЗР (93—370°); давление в ЗР обеспечивает проведение процесса в жидкой фазе, скорость 0,1—10 объемов жидкого сырья на 1 объем катализатора в час. Для получения водн. силикагеля рекомендуется брать H_2SO_4, а в качестве гидролизуемой соли алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Способ можно применить для получения этилбензола из C_6H_6 и C_2H_4 при их мол. отношении 1 : 1 и т-ре в ЗР 204—370°. Н. Кельцев

1987 П. Процесс алкилирования. Ворис, Сиднор (Alkylation process. Voorhies Alexis, Jr, Sydnor Ashley R., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515492, 9.08.55

Для получения компонентов авиационного топлива катализатор (К) получают растворением в 96—98%-ной H_2SO_4 небольшого кол-ва сульфированного алифатич. углеводорода с 1—3 атомами С в молекуле, чтобы снизить т-ру замерзания к-ты с —7 до —18°. Алкилирование газообразного в нормальных условиях изопарафина газообразным в нормальных условиях олефином производят в жидкой фазе при т-рах от —29 до —18° в присутствии указанного К. В процессе алкилирования изобутана бутиленами К получают растворением в 1 моле 98%-ной H_2SO_4 0,1—0,5 моля этилена, чтобы т-ра замерзания К была снижена с —7 до —18°. Алкилирование производят в жидкой фазе при т-ре ниже —7° так, чтобы кислотность р-ра К поддерживалась 70—98%. Н. Кельцев

1988 П. Конверсия ароматических углеводородов в алкилциклопарафины. Чапетта, Хантер (Conversion of aromatic hydrocarbons into alkyl cycloparaffins. Ciapetta Frank G., Hunter James B.) [The Atkantic Refining Co.] Пат. США 2721226, 18.10.55

Предложен метод конверсии ароматич. углеводорода в алкилциклопарафин путем контактирования первого при т-ре 232°—427°, в присутствии H_2 при давл. 7—70 *кг/см²*, с агентом, состоящим в основном из 98—40% SiO_2 и 2—60% Al_2O_3 с нанесенным на нем металлсодержащим гидрирующим катализатором (Ni, Co, Pt, $NiWO_4$, $NiMoO_4$, $Ni_3(PO_4)_2$, $NiCrO_4$, NiB_4O_7, $NiMoS_4$, MoO_3, V_2O_5, $CuCrO_4$, WO_2 и CrO_3), металлич. компонент которого составляет 0,2—20 вес. % алюмосиликата. З. Векслер

1989 П. Полимеризация олефинов в присутствии циклических углеводородных разбавителей. Маттокс (Olefin polymerizations using cyclic hydrocarbon diluents. Mattox William J.) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 508893, 4.01.55

Для полимеризации газообразных олефинов, из которых один является этиленом или пропиленом, их контактируют с твердым катализатором, в состав которого входит компонент, содержащий SiO_2 и кислородные соединения Al, Th, Ti, Zr или фосфорную к-ту; контактирование проводится при т-ре 200—500° в присутствии разбавителя, состоящего из неолефиновых углеводородов, весьма мало реакционноспособных, напр. циклич. углеводородов (нафтеновых, кипящих выше температурных пределов кипения бензина). Процесс проводят при давл. 13,5—70 *ат*, достаточном для поддержания разбавителя в жидкой фазе, весовое отношение разбавителя и олефинов по крайней мере 1 : 1. Скорость потока ~ 1—4 объема жидких углеводородов на 1 объем рабочего пространства (с катализатором) в час. В результате олефины превращаются в алифатич. углеводороды с более высокими молекулярными весами (изобутан и др. углеводороды, кипящие в пределах между т-рами кипения нафтеновой и олефиновой фракции), которые разделяют разгонкой. Г. Марголина

1990 П. Процесс производства улучшенных печных топлив. Джонс (Process for the production of improved heating oils. Jones Minor C. K.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2703307, 1.03.55

Метод получения форсуночного топлива, не забивающего отверстия форсунки, состоит в фракционировании нефтяного сырья для получения ряда фракций, в том числе фракций, выкипающих в пределах кипения форсуночного топлива и газойля. Фракцию форсуночного топлива подвергают щел. промывке и обессериванию. Газойлевую фракцию подвергают крекингу, продукты крекинга разгоняют, и крекинг-фракцию, выкипающую в пределах кипения форсуночного топлива, также подвергают щел. промывке. Форсуночное крекинг-топливо после щел. промывки прокачивают через мелкие отверстия под давл. 70—560 *кг/см²*, после чего прямогонное и крекинговое топлива смешивают. А. Чочиа

1991 П. Производство сжиженного нефтяного газа. Мак-Кинни (Liquified petroleum gas production. McKinney Claude Owen) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727367, 20.12.55

Предложен процесс произ-ва обезвоженного сжиженного нефтяного газа, включающий: 1) фракционирование нефтяного дистиллата, содержащего сжижаемые углеводороды, для получения парогазовой смеси горючего газа, жидких углеводородов (ЖУ) и воды; 2) охлаждение этой смеси для конденсации ЖУ и воды; 3) отделение воды от ЖУ; 4) удаление потока ЖУ из зоны отделения, применяя при этом давление, достаточное для цикличной подачи этого потока во фракционирующую зону; 5) цикличную подачу части названного потока во фракционирующую зону в качестве рефлюкса; 6) пропускание остальной части названного потока в холодильник для охлаждения до т-ры, достаточной для выделения растворенной в ЖУ воды; 7) декантацию выделенной воды от ЖУ; 8) пропускание части ЖУ после ступени (7) через адсорбент для окончательной их сушки и продолжение осушки до насыщения адсорбента; 9) нагревание остальной части ЖУ после

ступени (7) для получения газа с т-рой, достаточной для десорбции воды из адсорбента и с давлением более высоким, чем давление при фракционировке в ступени (1); пропускание этого газа до полной регенерации адсорбента; 10) подачу смеси газа и пара десорбированной воды в парогазовую смесь ступени (1). Дана схема процесса. П. Богаевский

1992 П. Способ получения сульфокислот и сульфонатов. Андерсон, Самсон, Кларк (Process of producing sulfonic acids and sulfonates. Anderson Henry W., Samson Otto A., Clark Augustus W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510015, 8.02.55

Патентуется способ получения масляного р-ра нефтяных сульфокислот, растворимых в нефтепродуктах, для чего рафинат от сольвентной очистки масляного дистиллата контактируют с дымящей 103,5—105,5%-ной H_2SO_4 так, что рафинат частично превращается в маслорастворимые сульфокислоты. Реакционную смесь тотчас же хорошо перемешивают с достаточным кол-вом воды для получения кислого слоя с кислотностью 50—70%; полученной смеси дают отстояться, после чего разделяют масляный и кислый слои. Е. Покровская

1993 П. Очистка нефтяных фракций (Refining oils) [Standard Oil Co.]. Австрал. пат. 166819, 23.02.56

Процесс очистки углеводородной фракции (УФ), более высококипящей, чем бензин, и содержащей меркаптаны и фенолы, состоит: в контактировании УФ с жидким SO_2, взятом в кол-ве, достаточном, чтобы с избытком обеспечить растворимость SO_2 в УФ при т-ре $< 2°$; в отделении рафината от экстракта; в удалении SO_2 из рафината; в контактировании рафината свободного от SO_2, при т-ре $< 50°$ в присутствии свободного O_2 с каталитич. массой, состоящей из хлористой меди, воды и инертного носителя, в течение времени, достаточного для получения продукта, свободного от меркаптанов; в отделении полученного продукта от катализатора. Г. Марголина

1994 П. Обессеривание и реформинг углеводородных фракций. Браун (Desulfurization and reforming of hydrocarbon fractions. Brown Kenneth M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2697064, 14.12.54

При комбинированном обессеривании и реформинге серусодержащих углеводородных фракций, последние вместе с H_2 пропускают над обессеривающим катализатором. К продуктам р-ции добавляют SO_2 и смесь пропускают над окислительным катализатором. Образующуюся элементарную серу отделяют от углеводородов, часть серы сжигают и SO_2 подают в зону окисления. Обессеренные углеводороды направляют на реформинг, от продуктов которого отделяют газовую фракцию, часть которой направляется (как водород) на стадию обессеривания. Ю. Голынец

1995 П. Каталитическое обессеривание нефтяных углеводородов. Портер (Catalytic desulphurization of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 728506, 20.04.55

Процесс каталитич. обессеривания нефтяных фракций включает следующие операции: пропускание сырья в 1-ю реакционную зону (РЗ) для контактирования с серостойким дегидрирующим — гидрирующим катализатором в таких условиях т-ры и давления, чтобы сырье находилось в жидкой фазе, кол-во выделяющегося H_2 при дегидрировании содержащихся нафтенов было в избытке по сравнению с требуемым для превращения органически связанной в сырье S в H_2S, и пределы кипения сырья заметно не менялись; непрерывное пропускание продуктов из 1-й РЗ во 2-ю РЗ, где они контактируются при повышенных т-ре и давлении с сероустойчивым гидрирующим катализатором; разделение продуктов, получаемых во 2-й РЗ на жидкий и богатый H_2 газообразный продукт и рециркулировании последнего во 2-ю РЗ. В 1-й РЗ применяют катализатор типа молибдата кобальта, содержащий фтор и иногда фосфор. Т-ру в 1-й РЗ предпочитают держать 370—425° и давл. $\geqslant 35$—70 *ат*. Во 2-й РЗ можно поддерживать более низкую объемную скорость, чем в 1-й РЗ для достижения полного обессеривания. Продукты из 2-й РЗ проходят в сепаратор, из которого жидкий продукт удаляется, а газовая смесь, содержащая H_2, рециркулирует во 2-ю РЗ. Г. Марголина

1996 П. Удаление меркаптанов из углеводородных фракций (Process for removing mercaptans from hydrocarbon fractions) [Esso Standard Soc. Anon. Francaise]. Англ. пат. 735784, 31.08.55

Для удаления меркаптанов из углеводородных фракций (УФ) последние контактируют с небольшими кол-вами алифатич. или ароматич. альдегида, первичного или вторичного алифатич. амина и безводн. соли, абсорбирующей в условиях р-ции воду. Образующийся между меркаптанами, альдегидом и амином комплекс отделяют от очищ. фракций. К упомянутым УФ относятся лигроин, бензин, керосин, газойль, а также УФ, применяемые для экстракции пищевых масел, жиров, а также парфюмерных масел. Из альдегидов применяют формальдегид, ацетальдегид, пропионовый, масляный, бензальдегид или акролеин, но предпочитают 30%-ный водн. р-р формальдегида. Из аминов применяют алканоламины, как моно- или диэтаноламин, или диамин, как этилендиамин. Из безводн. солей предпочитают безводн. Na- или K-карбонат. В случае применения формальдегида и амина RNH_2 последний реагирует с меркаптаном $R'SH$ с выделением воды и образованием комплекса $RNHCH_2SR'$. В примерах лаковые бензины перемешивают со смесью формалина, безводн. K_2CO_3 и этилендиамина, моно- или диэтаноламина или диэтиламина при $\sim 20°$ или немного выше; в некоторых случаях применяются последовательные обработки свежими реагентами. Очищ. бензины декантируют, промывают водой и перегоняют. Г. Марголина

1997 П. Удаление серу-, азот- и кислородсодержащих органических соединений из углеводородов. Доршнер, Эйзенлор, Херберт, Байер (Verfahren zur Entfernung von unerwünschten Stoffen, wie schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen. Dorschner Oskar, Eisenlohr Heinz, Herbert Wilhelm, Bayer Richard) [Metall. Ges Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 930225, 11.07.55

Способ заключается в каталитич. обработке углеводородов (бензола и бензина, полученных при крекинге, гидрировании или коксовании твердых топлив) в паровой фазе H_2 или H_2-содержащим газом при 300—400° и давл. ~ 200 *ати*, в присутствии сероустойчивого катализатора, над которым S-содержащие соединения превращаются в H_2S, N-содержащие — в NH_3, а кислородсодержащие — в углеводороды. Чтобы избегнуть или уменьшить полимеризацию соединений, содержащихся в сырье (что влечет за собой порчу катализатора), предусмотрен ряд следующих мер: быстрое испарение сырья при 120—150° и быстрый нагрев газопаровой смеси до т-ры р-ции при умеренном давл. (20—50 *ати*) и при умеренных условиях теплопередачи; выбор из областей турбулентных потоков наиболее выгодных сфер для теплопередачи; поддержание скорости потоков жидкостей, в особенности у поверхности нагрева 2—4 *м/сек*, а скорости потоков парогазовых смесей, при их нагревании 100—500 *м/сек*; применение больших кол-в H_2 или газов, содержащих H_2, причем

газы многократно пропускают через испаряемую жидкость для улучшения процессов испарения; применение малых кол-в жидкостей в испарителях и нагревателях. З. Векслер

1998 П. Сульфирование минерального масла. Джонсон (Sulfonation of mineral oil. Johnson Herbert L.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2717265, 6.09.55

В процессе приготовления красных сульфокислот из минер. масла, имеющего $\geqslant 1,2$ ароматич. колец в молекуле (в ароматич. его части), перед сульфированием производят контактирование минер. масла в жидкой фазе с H_2 в условиях гидрирования, при этом происходит уменьшение на $\geqslant 0,005$ показателя преломления $n^{20}D$ ароматич. части масла и уменьшение на $\leqslant 15\%$ содержания ароматич. углеводородов в масле. Г. Марголина

1999 П. Способ гидроочистки трудноочищаемых парафинов. Любен (Verfahren zur raffinierenden Hydrierung schwer raffinierbarer Paraffine. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 928116, 23.05.55

При гидроочистке трудноочищаемых парафинов, преимущественно твердого парафина, получаемого каталитич. гидрированием CO, очищаемый продукт предварительно обрабатывают водой в течение 1—3 час. при соответствующем давлении и т-ре, превышающей т-ру плавления продукта, предпочтительно при 200°. Вода растворяет в-ва, затрудняющие очистку. Ее отделяют от продукта, который затем обычным способом подвергают гидрированию в атмосфере $H_2 + N_2$ при 10—120 *ати*, предпочтительно при 75 *ати*, соответствующему парц. давлению водорода 56 *ати* над катализаторами, представляющими металлы VIII группы периодической системы, а также Cu, активированными MgO, нанесенными на кизельгуре. Предварительную обработку производят 30% воды в течение, напр., 2 час. при 200° во вращающемся автоклаве при парц. давлении водяных паров 16 *ати*. Б. Энглин

2000 П. Способ очистки нефтяных фракций и смол и их продуктов дистилляции, крекинга и гидрирования каталитическим гидрированием под давлением. Райхле (Verfahren zur Raffination von Mineralölen und Teeren und deren Destillations-, Krack- und Hydriererzeugnissen durch katalytische Druckhydrierung. Raichle Ludwig) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 927349, 5.05.55

Очистку нефтяных фракций, смол и продуктов их дистилляции, крекинга и гидрирования производят каталитич. гидрированием газами, сдержащими H_2, полученными конвертированием CO-содержащих газов. Конвертированные газы применяют для очистки без удаления CO_2, конвертирование и очистку проводят примерно при равном давлении, целесообразно при 10—150 *ат* и при равных т-рах. Очистку проводят в присутствии окислов или сульфидов металлов от VI до VIII групп периодической системы и смесей окислов и сульфидов, в частности Mo, W, Ni или Co. Катализаторы наносят на силикаты или Al_2O_3 и др. При низких т-рах катализатор применяют без носителей. Приведены схема и описание процесса. Б. Энглин

2001 П. Обработка нефтяных фракций гипохлоритом. Берч, Каллум, Дин (Hypochlorite process for the treatment of petroleum distillates. Birch S. F., Cullum T. V., Dean R. A.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 736795, 14.09.55

Нефтяные дистиллаты очищают обработкой сначала р-ром гипохлорита щел. или щел.-зем. металла, а затем смесью CH_3OH и р-ра едкой щелочи. После этого дистиллат можно контактировать с р-ром едкой щелочи. Процесс может быть периодич. и непрерывным. Приведены примеры обработки прямогонных керосина и лигроина, крекинг-лигроина и газойля гипохлоритом кальция и затем CH_3OH и NaOH. Г. Марголина

2002 П. Обработка парафинов совместным осаждением азотсодержащими компонентами. Кларк, Спрингс, Бак (Refining of wax by co-precipitation with nitrogenous compounds. Clarke Edgar W., Springs Laurel, Buck William H.) [Atlantic Refining Co.]. Канад. пат. 516071, 30.08.55

Разделение парафинистой смеси углеводородов на высокоплавкую, более парафинистую, и низкоплавкую, менее парафинистую фракции проводится таким образом, что разница между т-рами плавления названных фракций составляет по крайней мере 8,3°. Способ включает: растворение парафинистой смеси в 2—3 объемах ароматич. углеводородного р-рителя (напр., бензола или углеводородного р-рителя, кипящего ниже 231°); смешение парафинистого р-ра с 2—3 объемами спиртового р-ра (CH_3OH или другого, с $\leqslant 4$ атомов C), содержащего 8—9 моль-экв соединения из группы мочевины и тиомочевины; образование нерастворимого комплекса этого соединения (мочевины или тиомочевины) с высокоплавкими, более парафинистыми компонентами при 27—55° (или 16—55°), при этом низкоплавкие, менее парафинистые компоненты остаются в р-ре; выделение нерастворимого комплекса из р-ра; разложение его водой при 66—100° и выделение высокоплавких, более парафинистых компонентов. Г. Марголина

2003 П. Аппарат для очистки нефтепродуктов. Артерс (Apparatus for conducting sweetening operations. Arthurs Stanley) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2723945, 15.11.55

Непрерывный процесс многоступенчатой очистки осуществляется в одном аппарате, что требует меньше производственной площади, снижает расход металла и упрощает эксплуатацию. Легкий нефтепродукт (НП), напр. бензин, керосин и т. п., непрерывно подается в верхнюю часть аппарата — отделение предварительной промывки (П) через смесительный клапан, куда поступает водн. р-р NaOH, выходящий из регенератора (Р). В П смесь расслаивается: р-р NaOH собирается внизу и по трубе насосом подается в Р. Можно работать без Р, использованный NaOH удалять и вводить в систему свежий. Прошедший первую промывку НП скопляется вверху П и по переливной трубе проходит в секцию, заполненную стеклянной ватой или подобным материалом, задерживающим обводненные компоненты, которые оседают на дно секции и удаляются из системы, а обезвоженный НП идет в нагреватель, где оставшиеся малые к-ва воды удаляются. Нагретый НП перекачивается насосом через эжектор в отделение обработки (ОЧ). В эжекторе к НП подмешиваются реагенты (напр. хлорная медь и глинозем), которые очищают НП от меркаптанов и регенерируются благодаря присутствию O_2 или O_2-содержащего газа, подаваемого в систему (в ОЧ они оседают вниз). Очищ. НП непрерывно отводится из верхней части ОЧ, смешивается с водой, забираемой на рециркуляцию насосом из секции промывки, и подается в эту секцию. Здесь чистый НП, отстаиваясь, собирается вверху и переливается во вторую секцию обезвоживания, заполненную стеклянной ватой. Остатки воды, отделенные от НП, собираются внизу и удаляются, а очищ. НП отводится на хранение. С. Забродский

2004 П. Очистка нефтяных фракций, содержащих меркаптаны. Маккен, Денайер (Sweetening of petroleum oils containing mercaptans. Macken D. S., Denyer R. L.), [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 728586, 20.04.55

Нефтяную фракцию обессеривают при смешении с водн. р-ром едкой щелочи, содержащей в-во, способ-

ное повышать растворимость меркаптанов в щел. р-ре, в присутствии O_2 или O_2-содержащего газа, напр. воздуха, но в отсутствие катализатора для окисления меркаптанов в дисульфиды. Нефтяную фракцию, напр. сернистые лигроин или бензин, можно подвергнуть предварительной обработке водн. р-ром едкой щелочи, без промоторов растворимости, в присутствии O_2 или O_2-содержащего газа. В качестве щелочи можно применять NaOH, а промотора растворимости — технич. крезол. Обработку р-ром едкой щелочи, содержащим промотор растворимости, можно проводить в две или более ступени. Содержание S во фракции остается неизменным при обработке, меркаптаны превращаются в органич. дисульфиды, остающиеся во фракции. Регенерации щел. р-ра не требуется. Г. Марголина

2005 П. Процесс очистки углеводородных масел. Симпсон (Process for refining hydrocarbon oils. Simpson Warren C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2704738, 22.03.55

Процесс произ-ва сырья для каталитич. крекинга из остаточных нефтяных фракций, в котором содержатся составные части, способствующие образованию кокса при каталитич. крекинге, состоит в обработке этой фракции насыщ. углеводородами с 3—5 атомами С, являющимися деасфальтирующими агентами, в присутствии небольших кол-в (1—10 вес. %) водорастворимой неорганич. соли, содержащей в качестве катиона элементы переменной валентности с атомным номером 24—28 и способствующей осаждению кокса. При обработке образуется р-р масла в деасфальтирующем агенте и фаза, содержащая осадок и асфальт, которые отделяют от р-ра масла. Г. Стельмах

2006 П. Способ каталитического обессеривания высококипящих нефтяных фракций, содержащих нафтеновые углеводороды. Портер, Роуленд (Verfahren zur katalytischen Entschwefelung von höhersiedenden naphthenhaltigen Erdöldestillaten. Porter Frederick William Bertram, Rowland John) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Пат. ФРГ 927947, 20.05.55

При каталитич. обессеривании высококипящих нефтяных фракций, содержащих нафтеновые углеводороды, как напр. газойлей, парафиновых дистиллатов и экстрактов, богатых ароматич. углеводородами, посредством гидрирования без существенного изменения их состава, исходное сырье в виде паров без введения извне H_2 или добавления гидрирующих в-в пропускают при 395—430° и давл. 3,5—14 *кг/см*² над псевдоожиженным сероустойчивым катализатором. При этом происходит одновременное дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматич. и превращение органически связанной S в H_2S. Газовую смесь, богатую H_2, отделют от продукта и вновь направляют в реакционную зону, а отработанный катализатор на регенерацию. Скорость подачи сырья составляет 1—5 объемов на 1 объем катализатора в час. В процессе применяют Co-Mo-катализатор, отложенный на глиноземе. Приведена схема и описание процесса. Б. Энглин

2007 П. Катализатор, содержащий окись молибдена для обработки углеводородных масел. Энгел (Molybdena-containing catalyst for the treatment of hydrocarbon oils. Engel Willem F.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 516582, 13.09.55

Окисный Mo-катализатор состоит, в основном, из носителя Al_2O_3, содержит 4—8% Mo и промотирован ~ 12% Co и 2,5—25% K (оба из расчета на Mo). Катализатор перед употреблением прокаливается в присутствии O_2 при 700—800° в течение 2—40 час. (предпочтительно 10 час. при 750°). Е. Покровская

2008 П. Стабилизация высокомолекулярных ненасыщенных соединений двуокисью серы. Гоппел (Werkwijne voor het stabiliseren van producten, verkregen door reactie van micromoleculaire, meervoudig onverzadigde vorbindingen met zwaveldioxyde. Goppel Johan M.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 73976, 15.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12453 (англ.).

При получении стабилизированных продуктов, в соответствии с дат. пат. 69786, нестабильные продукты р-ции нагревают с тиомочевиной или ее производными, применяемыми в качестве стабилизаторов, предпочтительно при 100—25°. Целесообразно стабилизируемые продукты смешивать с горячим р-ром стабилизатора. А. Чочна

2009 П. Обработка масла для удаления железа. Асселин (Treatment of oil for removing iron. Asselin George F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2703306, 1.03.55

Метод удаления железа из минерал. масла заключается в контактировании последнего с водн. р-ром тиоцианата аммония и извлечения масла после обработки. А. Чочна

2010 П. Обработка смазочного масла. Ла-Порт (Treatment of lubricating oil. La Porte Walter N.) [Sun Oil Co]. Канад. пат. 515094, 26.07.55

Для улучшения цвета масляного дистиллата без существенного гидрирования непредельных углеводородов масло пропускают в нисходящем потоке при 230—300° через слой гидрирующего катализатора 4—20 меш, содержащего MoS_2 или Ni, в присутствии H_2 под давл. 10—35 *ат* (лучше 11 *ат*), с объемной скоростью 1—5 объемов масла на 1 объем катализатора в час и скоростью потока в пределах 0,28—4,53 *м*³ на 0,1 *м*². Получают масло со значительно улучшенным цветом и почти неизмененным показателем преломления (разница 0,001). Е. Покровская

2011 П. Снижение содержания серы в нефтяных дистиллатах. Нобл (Reduction of sulphur content of mineral oils. Noble D. A. J.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 728585, 20.04.55

Дистиллаты, содержащие сернистые соединения, очищают обработкой водн. р-ром органич. перекисного соединения, полученного при окислении углеводородов воздухом; затем дистиллат отделяют от продуктов окисления сернистых соединений. Р-цию можно проводить с одновременной продувкой реакционной смеси воздухом. Тесного контакта масляной и водн. фаз в процессе р-ции можно достигнуть применением хим. диспергирующих агентов, механич. диспергированием или добавлением CH_3OH, в случае его применения в нижеописанной стадии экстракции. Продукты окисления сернистых соединений можно удалить промывкой к-той, экстракцией р-рителем, напр. CH_3OH, фракционной перегонкой, экстрактивной перегонкой, адсорбцией или комбинированными методами. Таким способом можно очищать керосин, газойль и другие фракции. Углеводородный материал, подвергающийся окислению воздухом, может быть нефтяной фракцией, предпочтительно парафинистой, напр. свободный от S и ароматики керосин. Обогащенную парафином фракцию можно получить из керосина приготовлением твердого аддукта мочевины, удалением жидкой фазы и разложением аддукта для получения указанного выше продукта. Обогащенную парафином фракцию можно получить из керосина приготовлением твердого аддукта тиомочевины с последующей обработкой. Пример: керосин, свободный от S и ароматики, продувают воздухом при 145°, и вытекающий поток проходит через ряд вертикальных холодильников. Полученная при конденсации жидкости водн. фаза содержит желаемое перекисное соединение. Сырой газойль обрабатывают этой водн. фазой при 100°, экстрагируют метанолом и получают рафинат с пониженным содержанием S. Г. Марголина

2012 П. Обессеривание тяжелых нефтяных фракций (Desulphurization of heavy petroleum fractions) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736072, 31.08.55

Нефтяные фракции, кипящие > 345°, такие, как отбензиненные нефти, остатки и петролатум обессеривают гидрированием при 150—425°, давл. 7—350 *ат* в присутствии растворенных $SnCl_4$, $TiCl_2$, BF_3 или комплекса BF_3 со сложным эфиром, простым эфиром или водой. При работе с BF_3 или его комплексами берут 1—50 вес. % BF_3, считая на исходное сырье; при работе с другими галоидопроизводными берут обычно 2—20% и добавляют 1—15% галоидоводородных промоторов. Углеводород и катализатор могут проходить противотоком к H_2-содержащему газу, жидкий продукт отстаивается, его промывают и фракционируют для получения лигроина, газойля, котельного топлива, а остаток можно рециркулировать. Газообразные продукты охлаждают, чтобы выделить жидкие продукты и частично рециркулировать. Твердые осадки обрабатывают Cl_2 или HF, в случае применения в качестве катализатора BF_3, для выделения и повторного использования катализатора. Углеводородное сырье можно предварительно обработать H_2 в отсутствие катализатора. Г. Марголина

2013 П. Деасфальтизация нефтяных фракций (Deasphalting of petroleum oils) [Esso Research and Engineering Co.]. Англ. пат. 736612, 14.09.55

Асфальтовые компоненты удаляют из нефтяных фракций продувкой их воздухом при 230—370° и последующей обработкой деасфальтирующим р-рителем. Нефтяная фракция может быть остаточным продуктом, а деасфальтирующими р-рителями — низкокипящие углеводороды, содержащие 2—5 атомов С в молекуле, в частности пропан и бутан. Пример: нефтяной остаточный продукт продувают воздухом при 288° и затем деасфальтируют жидкой смесью *н-* и *изо*-бутанов. Полученные деасфальтированные продукты можно применять как смазочное масло, тяжелое топливо или сырье для каталитич. крекинга. Описана аппаратура, в которой нефтяное сырье перегоняют для получения газа, легкого и тяжелого лигроина, газойля и остаточной фракции, которую продувают воздухом и затем деасфальтируют пропаном. Деасфальтированную остаточную фракцию, смешанную с фракцией газойля, направляют в зону каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором, затем крекинг-продукты разгоняют для получения газа, бензина, бытового топлива, масла каталитич. крекинга, остаточных фракций. Приведены данные о режиме в крекинг-зоне, катализаторах и регенерации их. Г. Марголина

2014 П. Деасфальтизация масла (Deasphalting petroleum oil) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 166547, 2.02.56

Для деасфальтизации остаточное масло, вязкость которого превышает 5,5 *cm* при 100°, смешивают с деасфальтирующим агентом, состоящим в основном из пропана и бутана, причем содержание бутана достигает ~ 14 об. %. А. Виппер

2015 П. Депарафинизация смазочных масел. Акс (Dewaxing of lubricating oil. Axe William N.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2723220, 8.11.55

Процесс получения низкозастывающих масел из высокозастывающих парафинистых масел включает: частичную депарафинизацию масла охлаждением р-ра масла — жидкий пропан до необходимой т-ры застывания; добавление избытка комплекса мочевины (I) — *н*-парафина и отделение добавленного комплекса, после чего парафин кристаллизуется из пропанового р-ра. Нагревают р-р до —18—37,8° и добавляют I, смоченную активатором (метанолом, этанолом, ацетоном, метилэтилкетоном, диэтилэфиром и др.). Полученную смесь, содержащую в твердой фазе выпавший парафин и образовавшийся комплекс I — *н*-парафиновые углеводороды, фильтрованием разделяют на твердую и жидкую части. Из последней выделяют целевой продукт — депарафинированное масло с требуемой т-рой застывания. Твердая часть служит в одной порции для выделения парафина, другая порция возвращается на первую ступень процесса и способствует лучшей фильтрации смеси. Преимущества метода заключаются в ликвидации переохлаждения р-ра масло — жидкий пропан и в способности взвеси комплекса I действовать как осадитель парафина из р-ра масло — пропан, а также улучшать процесс фильтрации. З. Векслер

2016 П. Способ депарафинизации масел. Цорн, Поль (Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen. Zorn Hermann, Pohl Franz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925852, 31.03.55

При депарафинизации масел посредством охлаждения в присутствии р-рителя в качестве р-рителя применяют тетрагидрофуран (I) совместно с кетонами, алифатич. спиртами, нитрилами, сложными эфирами или галоидопроизводными. Этот р-ритель способствует хорошему образованию кристаллов парафина, но обладает низкой способностью вымывания. Пример: 5 *кг* смазочного масла, содержащего 15% парафина, предварительно очищ. H_2SO_4, растворяют при 60° в 15 *кг* смеси, состоящей из 85% I и 15% ацетонитрила и равномерно в течение 2 час. охлаждают до —20°. Выпавший парафин отфильтровывают при разрежении 100 *мм* рт. ст. Время фильтрования 50 сек. Затем в продолжении 150 сек. парафиновую лепешку промывают тем же р-рителем. После отгонки р-рителя получают 850 *г* 85—90% парафина с т. пл. 56° и 4,1 *кг* масла с т. заст.— 22°. Р-рителем могут служить смеси, состоящие из 25% CH_3OH, 45% I и 30% толуола или 15% CH_3OH, 40% I и 45% дихлорэтана. Б. Энглин

2017 П. Способ депарафинизации масел. Цорн (Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen. Zorn Hermann) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 927646, 12.05.55

В доп. к патенту ФРГ 925852 (см. пред. реф.), согласно которому депарафинизацию масел проводят р-рителем, содержащим тетрагидрофуран (I), прдложено перед депарафинизацией масла подвергать его обработке селективным р-рителем. Пример: 6 *кг* рафината, полученного фурфурольной очисткой и содержащего еще 16,6% фурфурола (II) растворяют при 60° в 24 *кг* смеси, состоящей из 75% I, 20% CH_3OH и 5% II. Гомог. р-р в продолжении 2 час. охлаждают до —20° и выпавший парафин при этой же т-ре и абс. давл. 200 *мм* рт. ст. отфильтровывают в течение 31 сек. Парафиновую липешку промывают 24 *кг* той же смеси, при этом время фильтрации составляет 61 сек. После отгонки р-рителя получают 0,5 *кг* 90%-ного парафина с т. пл. 58°, а из первого фильтрата 4,5 *кг* смазочного масла с т. заст.—20°. Б. Энглин

2018 П. Способ депарафинизации масел. Ги, Гросс, Смыслов (Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen. Gee William Provine, Gross Howard Halcomb, Smisloff Walter, [Texaco Development Corp.]. Пат. ФРГ 925125, 14.03.55

Депарафинизацию смазочных, по преимуществу, цилиндровых остаточных масел, производят осаждением парафина при низких т-рах с применением селективного р-рителя и дальнейшей фильтрацией на вращающихся барабанных фильтрах. Особенностью способа является возвращение в исходную смесь (сырье + + р-ритель) выбранной фракции осажденного парафина (обычно с более низкой т-рой плавления), свободной от вязких остаточных в-в, изменяющих структуру кри-

сталлов парафина. При этом конц-ия парафина в смеси значительно повышается и происходит быстрое образование фильтрационной лепешки необходимой толщины. Пример: для депарафинизации цилиндрового масла с вязкостью 31,8 *cст* при 99° и содержанием 8% парафина, его смешивают с селективным р-рителем, состоящим из 40% метилэтилкетона и 60% технич. бзл., взятого из расчета 3—4 объемн. ч. р-рителя на 1 объемн. ч. масла. К смеси добавляют парафин в кол-ве 4—15%, считая на масло. Смесь нагревают до 71° для полного растворения всего парафина и масла, после чего охлаждают до —23,3° и фильтруют. Получают депарафинированный фильтрат и лепешку. Из парафина, возвращаемого в обрабатываемую смесь, можно р-ритель не удалять, но учесть его кол-во при расчете необходимого кол-ва р-рителя для депарафинизации. При добавлении к цилиндровому маслу 4,4% объемн. ч. парафина, смешении с селективным р-рителем и фильтрации выход депарафинированного масла с т. заст. —17,8° составил 94%. З. Векслер

2019 П. Процесс депарафинизации масел методом флотации. Дорн (Process of dewaxing oils by flotation. Doorn Johannis) [Shell Development Co.]. Пат. США 2719817, 4.10.55

Для депарафинизации масел их обрабатывают инертным флотационным газом при т-ре T_1, причем получают первый вспененный парафиновый и первый масляный слои. После разделения этих слоев вспененный парафиновый слой, содержащий парафин и масло, обрабатывают инертным флотационным газом при т-ре T_2 более высокой, чем T_1, но обеспечивающей наличие некоторого кол-ва парафинов в твердом состоянии. При этом образуются второй вспененный парафиновый и второй масляный слои. После разделения этих слоев масляный слой возвращается на флотацию при T_1. Вязкость смеси масла и парафина при T_1 и T_2 должна быть ниже 50 *спуаз*. Если необходимо, можно вводить разбавители (галоидопроизводные углеводороды). Процесс может осуществляться с последующими стадиями флотации при T_3 и T_4, в качестве флотационного газа указано применение воздуха и азота. Пример: газойль охлаждали до 10° и флотировали N_2 1,5 часа при подаче его со скоростью 1,5 *л/мин*. Полученные вспененный парафиновый и масляный слои разделяли. Масляный слой практически не содержал твердого парафина, его выход составил 79,4% от исходного продукта. Отделенный вспененный слой нагревали до 14° и вновь флотировали N_2. Полученный масляный слой составил 14,9% от исходного масла. Следующая стадия флотации при 10° дала выход масла в 10,6%, таким образом общий выход масла увеличился до 90%. С. Гордон

2020 П. Способ и аппаратура для выделения парафина из парафинистых углеводородных масел. Хоппе (Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Paraffin aus paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen. Hoppe Alfred) [Edeleanu Ges. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928726, 10.06.55

Кристаллический парафин получают распылением однородной парафинсодержащей смеси масла и р-рителя инертным газом (CO_2, N_2, воздух, пары р-рителя) при определенной т-ре смеси и газа. Осажденный парафин освобождают от масляных частиц растворением его в 100—1000 об. % селективного р-рителя (пропан, хлорированные углеводороды и др.) при т-ре ниже т-ры плавления получаемого товарного парафина, перемешиванием, фильтрацией, промывкой и освобождением от р-рителя. В зависимости от т-ры, при которой производится перемешивание, выделяют ту или иную фракцию парафина. Обычно обработку ведут двумя ступенями с целью выделения фракции высокоплавкого парафина (при 30—50°) и низкоплавкого (при — 10°). Соответственно в первом случае получают высокозастывающие, а во втором — более низкозастывающие фильтраты. Наиболее чистые сорта парафинов получают повторной обработкой указанным способом.

Дана аппаратурная схема и описание хода процесса. З. Векслер

2021 П. Способ депарафинизации. Уикс (Dewaxing process. Weeks Robert L.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 509774, 1.02.55

Улучшенный процесс удаления парафина из парафинистых остаточных масел, способных обычно хорошо фильтроваться, состоит в разбавлении масла сжиженным газообразным углеводородом в качестве р-рителя депарафинизации при добавлении 0,01—0,1 вес. % на масло депрессора — продукта конденсации хлорированного парафина с ароматич. углеводородом, напр., нафталином. Смесь охлаждают со скоростью 5,5—14° в мин. до выделения твердого парафина, который затем отфильтровывают от масла. Е. Покровская

2022 П. Приготовление эмульгатора для производства растворимых масел. Липкин (Preparation of emulsifiers far producing soluble oil. Lipkin Moses Robert) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2724697, 22.11.55

Способ приготовления кислого частично окисленного продукта, содержащего растворимые в углеводородах красные сульфокислоты, пригодного для произ-ва растворимых масел, состоит из обработки нефтяных фракций, кипящих в основном > 232°, сульфирующим агентом в соответствующих условиях, с последующим отделением сульфированного продукта от кислого гудрона, нейтр-цией продукта р-ром щелочи и обработки нейтрализованного продукта воздухом или другим O_2-содержащим газом при т-ре > 110°, в условиях, обеспечивающих частичное окисление до карбоновых к-т. Процесс сульфирования проводят до получения в продукте 2—2,5 вес. % красных сульфокислот, а частичное окисление — до числа омыления продукта 15—100. Растворимые масла получают смешением нейтрализованного продукта окисления с углеводородными маслами. Пример: фракцию масла после фурфурольной очистки (d_4^{20} 0,9118, вязкость 9,56 *cст* при 99°, ароматич. углеводородов 27%) сульфировали SO_3 при 20° до содержания ~14 вес % красных сульфокислот. Кислый гудрон отделяли в центрифуге. Кислый продукт нейтрализовали NaOH, смешивали с 0,4% олеата Mn и обрабатывали воздухом при 138° до числа омыления 52 и кислотного числа 16. После нейтр-ции продукт пригоден для применения в качестве эмульгатора. С. Гордон

2023 П. Способ разделения углеводородных смесей путем экстракционной или азеотропной перегонки. Редлих, Гейбл (Verfahren zum Zerlegen von Kohlenwasserstoffgemischen durch extraktive oder azeotrope Destillation. Redlich Otto, Gable Charles Martin) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 956428, 28.03.55

Разделение смесей углеводородов с близкими пределами кипения (смеси изомерных углеводородов) экстракционной или азеотропной перегонкой проходят в присутствии вспомогательных в-в, содержащих перфторкарбоновые к-ты или состоящих из них. Пример: этиленбензол выделяют из его смесей с углеводородами (преимущественно из смесей с *п*-или *м*-ксилолом) разгонкой в присутствии перфторкарбоновой к-ты [перфтормасляной к-ты (I)], т-ра кипения которой отличается на 35° (предпочтительно на 25°) от т-ры кипения смеси, после отгонки из нее 50%. Разделение циклогексана и бензола производят экстракционной перегонкой с I или азеотропной перегонкой с трифтор-

уксусной к-той. Вспомогательное вещество, применяемое при азеотропной перегонке, содержит воду. С. Гордон

2024 П. Способ разделения парафина и масла посредством эмульсионного обезмасливания гачей и аналогичных сырых продуктов. Шмальфусс, Гельхар (Verfahren zur Trennung von Paraffin und Öl durch Emulsionsentölung von Gatschen oder ähnlichen Rohstoffen. Schmalfuβ Hans, Gehlhaar Erwin) [Deutsche Vacuum Oel A.-G.]. Пат. ФРГ 933649, 29.09.55

Для разделения парафина и масла посредством эмульсионного обезмасливания гачей и аналогичных сырых продуктов используют эмульсии типа вода в масле или масло—в воде—в масле. Эмульсия вода в масле достигается постепенным прибавлением воды к гачу или к аналогичному сырому продукту, при этом т-ра воды должна быть ниже т-ры плавления парафина. К эмульсии вода в масле добавляется небольшое кол-во эмульгатора. Пример: к эмульсии, состоящей из 99 ч. воды и 100 ч. веретенного гача, содержащего 37% масла, добавляется 44 ч. парафиновых лепешек, содержащих 5% масла и 56 ч. фильтрата, содержащего 62% масла (вода не учитывается). Б. Энглин

2025 П. Процесс дистилляции углеводородов (Hydrocarbon distillation process) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 718221, 10.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 60 (англ.)]

Для уменьшения образования полимеров при дистилляции состава, большая часть которого содержит углеводороды с $\leqslant 6$ атомами С в молекуле и $\geqslant 0{,}01$ вес. % диолефинов с 3—6 атомами С в молекуле, добавляют ингибитор процесса полимеризации в кол-ве 0,001—5% от веса сырья. Ингибитор содержит $\geqslant 1$ нитритов с ф-лой RONO, где R — углеводородный радикал, содержащий 1—8 атомов С, а нитритная группа присоединена к атому С, входящему в алифатич. насыщ. остаток. Н. Кельцев

2026 П. Разделение углеводородов методом адсорбции. Блэк (Separation of hydrocarbons by adsorption. Black James F.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 514007, 21.06.55

Предложен состав и способ приготовления адсорбентов (А) для селективного поглощения углеводородов нормального строения. А имеет эмпирич. ф-лу $4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$ и получается в результате р-ции водн. Al_2O_3, водн. SiO_2 и $Ca(OH)_2$ в течение 48—216 час. при 100—500°, с последующим охлаждением до 20° и обезвоживанием или при добавке к указанной смеси водн. р-ра Са-соли кон-цией 1—10% (напр., $CaCl_2$ конц-ией 5%). Соотношение составляющих в исходной смеси рекомендуется 4 : 1 : 4. Н. Кельцев

2027 П. Отделение этилбензола от других ароматических углеводородов C_8 путем экстракции $HF = BF_3$. Мак-Коли, Лин (Separation of ethylbenzene from other C_8 aromatic hydrocarbons by extraction with HF-BF_3. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728803, 27.12.55

Предлагается усовершенствование процесса отделения этилбензола от диметилбензолов из сырья, содержащего этилбензол и не менее одного диметилбензола, экстракцией смесью $HF — BF_3$. Содержание BF_3 должно составлять не менее 0,9—1,5 моля на 1 моль диметилбензолов, содержащихся в исходном сырье. Последнее контактируется $\leqslant 5$ мин. с экстрагирующим материалом при т-ре от —25° до —50°, после чего смесь разделяется; при этом экстракт содержит в основном весь диметилбензол, рафинат — большую часть этилбензола. Г. Марголина

2028 П. Обработка нефтяных фракций. Торнс (Production of hydrocarbon oils. Thornes L. S.) [British Petroleum Co., Ltd.]. Англ. пат. 728581, 20.04.55

Нефтяные фракции, в частности нефтяные топлива, обрабатывают мочевиной в отсутствие воды и в присутствии спиртов $C_1 — C_3$ (метанола, этанола, пропанола) и углеводородных разбавителей, не реагирующих с мочевиной. Из образовавшего аддукта мочевину регенерируют путем нагревания в отсутствие воды. Фракционированием нефтяных фракций, выкипающих до 350°, получают фракцию 100—200°, используемую как разбавитель, а более высококипящую часть обрабатывают мочевиной. Описывается обработка газойля в присутствии керосина в качестве разбавителя. М. Энглин

2029 П. Способ разрушения одно-масляных эмульсий посредством осаждения. Нольден, Клюк (Verfahren zur Brechung von Wasser-in-Öl-Emulsionen durch Absetzen. Nolden Hans-Otto, Klück Alfred) [Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.-G.]. Пат. ФРГ 925124, 14.03.55

Для разрушения водно-масляных эмульсий посредством осаждения, напр., при регенерации отработанных масел, в эмульсию или противоточно ей, периодически или непрерывно подводят воду, которая вымывает продукты, способствующие образованию эмульсии или стабилизаторы эмульсии. Скорость потока эмульсии по отношению к скорости потока воды выбирается столь низкой, чтобы обеспечить оба рабочих периода — осаждение и противоток, за один рабочий ход в одном аппарате. Пример: через 3 $м^3$ отработанного масла, содержащего 8,6% воды и 0,57% твердых в-в, в течение 3 час. пропускают 30 $м^3$ воды. Обработанный продукт переводят в осадитель, где после 4-часового отстаивания получают масло с 1% воды и 0,02% твердых веществ. Б. Энглин

2030 П. Промывка продуктов присоединения мочевины или тиомочевины к углеводородам. Линч (Washing urea and thiourea containing adducts. Lynch Charles S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2714586, 2.08.55

Продукты присоединения мочевины к нормальным парафиновым C_{6-50}-углеводородам очищают от окклюдированных углеводородов смешением продукта присоединения при т-ре ниже т-ры его разложения с насыщ. водн. р-ром мочевины, выделением продукта присоединения из смеси с загрязняющими углеводородами и выделением осажденного аддукта и углеводородных примесей в качестве отдельных продуктов. Приведена технологич. схема. В. Уфимцев

2031 П. Экстракционная кристаллизация с применением мочевины. Шампанья (Extractive crystallization processes by means of urea. Champagnat Alfred) [The British Petroleum Co. Ltd]. Пат. США 2719106, 27.09.55

Предложена обработка минер. масла (М) р-ром мочевины в тройном р-рителе, состоящем из смеси ~ 2—30% воды, растворимого в воде органич. кислородного соединения из числа кетонов, одноатомных спиртов или их смесей и органич. соединения типа многоатомных спиртов и моно-амино-спиртов. При этом образуется эмульсия типа вода-масло, которую поддерживают в условиях, обеспечивающих образование твердого аддукта мочевины с компонентами М. Аддукт отделяют от остальных компонентов М и разлагают. В варианте процесса эмульсию разделяют на два слоя: верхний, содержащий рафинат аддукта с мочевиной, и нижний, представляющий собой суспензию твердого аддукта с мочевиной в р-ре мочевины. Аддукт отделяют, разлагают и выделяют компоненты М. Для расслаивания эмульсии применяют водн. р-р одноатомного спирта, а также головную фракцию от перегонки р-ра мочевины после разложения аддукта. В том же про-

цессе применяют пересыщ. р-р мочевины. При непрерывном процессе получения высокооктанового бензина, лигроин подвергают термич. риформингу. Риформинг-бензин отделяют и обрабатывают пересыщ. р-ром мочевины. Рафинат представляет собой высокооктановый бензин, а экстракт с более низким октановым числом добавляют в лигроиновое сырье, поступающее на риформинг. В процессе получения *н*-парафинов и высокооктанового бензина нефтяной лигроин обрабатывают пересыщ. р-ром мочевины. Экстракт содержит *н*-парафины, а рафинат — сильноразветвленные изопарафины и ароматич. углеводороды. Он поступает на термич. риформинг для получения высокооктанового бензина. Е. Покровская

2032 П. Получение бесцветного и стабильного на свету парафина или церезина из темных, гачеподобных парафинсодержащих остатков от переработки нефти или смолы. Крёпелин, Штейнбрехер (Verfahren zur Herstellung von farblosem und lichtbeständigem Paraffin bzw. Ceresin aus dunkelgefärbten, gatschartigen paraffinhaltigen Rückständen der Mineralöl- und Teerverarbeitung. Kroepelin Hans, Steinbrecher Hans). Пат. ФРГ 927287, 5.05.55

Остаток, полученный при переработке нефти или смолы, вначале по возможности полностью обезмасливают с помощью р-рителя (легкого бензина) и только затем обрабатывают отбеливающей землей в присутствии такого кол-ва р-рителя, которое обеспечивает полное растворение парафина. Б. Энглин

2033 П. Процесс разделения парафинов. Уикс, Рид (Wax fractionation process. Weeks Robert L., Read Chester L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723941, 15.11.55

Процесс отделения сравнительно высокоплавких парафинов от сравнительно низкоплавких состоит из следующих стадий: осаждение смеси высоко- и низкоплавких парафинов из углеводородной смеси, фильтрования смеси парафинов в первой ступени фильтрации с получением парафиновой лепешки. Лепешку затем растирают и перемешивают с р-рителем, состоящим, в основном, из бензола и толуола, при той же т-ре, при которой осуществлялось фильтрование первой ступени; смесь проходит ступень разделения при той же т-ре фильтрации, причем получают вторую парафиновую лепешку. Вторая лепешка содержит сравнительно высокоплавкий парафин, остающаяся же смесь состоит из р-рителя и низкоплавкого парафина; дальше следует разделение этой смеси на низкоплавкий парафин и р-ритель. Пример: высокопарафинистый дистиллат смешивают с 5 объемн. ч. р-рителя, содержащего 60% метилэтилкетона и 40% толуола, смесь охлаждают до —7° и осевшие кристаллы парафина отфильтровывают. Полученная парафиновая лепешка, после промывания 1 объемом того же р-рителя, содержит < 5% масел и имеет т. пл. 56°. Часть этой лепешки повторно смешивают с 3 объемами толуола (в пересчете на объем сырья) при —7° и смесь вновь фильтруют при — 7°; полученную лепешку промывают 1 объемом толуола. Фильтрат и фракции парафина освобождали от р-рителя. В фильтрате содержалось 20% исходной смеси парафинов; парафин из фильтрата имеет т. пл. 41°. В лепешке содержание парафина с т. пл. 58° составило 80%. С. Гордон

2034 П. Получение горючих газов из нефтяных фракций. Станьер (Process for producing combustible gases from hydrocarbon oils. Stanier Harold) [South Eastern Gas Board]. Канад. пат. 516588, 13.09.55

В процессе получения из нефтяной фракции (НФ) горючего газа, состоящего главным образом из CH_4, H_2, CO, смесь НФ и пара (в кол-ве 30—400 вес. % от НФ) при атмосферном давлении пропускают через мелкораздробленную каталитич. массу (КМ), один из компонентов которой выбирается из группы окисей и карбонатов Li, Na, K и окисей Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Zr, Th. При прохождении через КМ смесь НФ и пара нагревается с 500° до максим. т-ры 750—1200°. Часть требуемого для каталитич. обработки тепла получают при сжигании углеродистых отложений, образующихся на КМ. Каталитич. обработку смеси НФ и пара и сжигание углеродистых отложений на КМ проводят последовательно: через КМ поочередно пропускают обрабатываемую смесь, а затем воздух или O_2. Дана аппаратурная схема. Г. Марголина

2035 П. Способ регулирования процесса сгорания топливной смеси, подаваемой в печь для производства сажи (Method of controlling combustion of a combustible mixture fed to a furnace especially for the production of carbon black) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. 715403, 15.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 559 (англ.)]

Улучшенный способ поддержания постоянной т-ры и фронта пламени в топливных камерах, особенно в тех случаях, когда существенно колеблется теплотворная способность горючего. Для этого отношение кол-ва сжигаемого газа к кол-ву кислородсодержащего газа регулируется в соответствии с уд. весом сжигаемого газа, являющимся мерилом его теплотворной способности. М. Лурье

2036 П. Способ получения ацетилена путем неполного сгорания углеводородов. Закссе, Косбан, Лерер (Process for the production of acetylene by incomplete combustion of hydrocarbons. Sachsse Hans, Kosbahn Thomas, Lehrer Erwin) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2715648, 16.08.55

Способ получения C_2H_2 в пламени при неполном горении углеводородов, предварительно смешанных с кислородом, отличается тем, что углеводороды и кислород, до поступления в реакционную зону, с целью создания спирально вращающихся газовых потоков проходят по каналам керамич. блока, имеющим ширину 10—35 *мм*. Дана схема блока. М. Полякова

2037 П. Очистка ацетилена. Ниренберг (Acetylene purification. Nirenberg Lester) (The Lummus Co.). Пат. США 2726734, 13.12.55

Процесс выделения C_2H_2 из смеси крекинг-газов, содержащих диацетилен (I), винилацетилен, CH_4, H_2 и другие компоненты, состоит из ступеней: контактирования крекинг-газов с 1-ой порцией селективного р-рителя для получения потока р-рителя, обогащенного I и более тяжелыми компонентами, и головки, содержащей C_2H_2, в основном свободной от I; удаления I из потока р-рителя и подачи р-рителя в систему вторичной перегонки его; контактирования содержащей C_2H_2 головки со 2-ой порцией р-рителя для достижения почти полной абсорбции ацетиленов; нагревания обогащенного C_2H_2 р-рителя для отгонки ацетиленов, пропускания ацетилена в колонну для выделения C_2H_2; контактирования в ней ацетиленов с практически чистым р-рителем, полученным из системы повторной перегонки р-рителя, для получения головного продукта, состоящего в основном из чистого C_2H_2; разделения р-рителя, оставшегося после отгонки ацетиленов, на 1-ую и 2-ую порции для абсорбции I и C_2H_2. Г. Марголина

2038 П. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. (Fuels for internal combustion engines) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd]. Австрал. пат. 165795, 10.11 55

Улучшенное топливо, состоящее из моторного горючего с добавкой небольшого кол-ва металлорганич. соединения общей ф-лы MR_2, где M — атом Fe или Ni,

а R — замещ. или незамещ. циклопентадиениловый радикал. Кроме того, моторное топливо содержит небольшое кол-во растворимого в топливе органич. соединения, содержащего B или As. А. Гуреев

2039 П. Топлива, содержащие металлопроизводные циклопентадиена (Fuels containing metal derivatives of cyclopentadiene) [«Shell» Refining and Marketing Co. Ltd.]. Австрал. пат. 167121, 15.03.56

Улучшенное топливо для двигателей внутреннего сгорания состоит из моторного топлива, небольшого кол-ва металлоорганич. соединения общей ф-лы MR_2, где M-атом Fe, Ni, Ru или Os, а R — замещ. или незамещ. циклопентадиениловый радикал, и небольшого кол-ва растворимого в топливе органич. соединения, содержащего Si. Г. Марголина

2040 П. Гидрирование окиси углерода (Hydrogenation of oxides of carbon) [The Rheinpreussen Akt.-Ges. fü Bergbau und Chemie]. Австрал. пат. 167059, 8.03.56

Способ гидрирования CO в присутствии катализатора, суспендированного в среде, жидкой в условиях р-ции; содержание катализатора в суспензии понижается в течение р-ции, поддерживая содержание элементарного углерода в суспензии $\leqslant 6$ вес. %. Г. Марголина

2041 П. Конверсия газов, содержащих окись углерода (Conversion of gases containing carbon monoxide) [Ruhrchemie A.-G. and Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 164633, 1.09.55

Способ каталитич. конверсии содержащих CO газов, состоящий в каталитич. окислении CO водяным паром и последующем гидрировании CO, отличается тем, что для гидрирования используются газы, образующиеся непосредственно после этой операции, без существенного изменения давления и без отделения продуктов окисления. В. Борисова

2042 П. Дополнительные топлива. (Supplementary fuels) [Thompson Products, Inc.]. Англ. пат. 727792, 6.04.55

Дополнительное недетонирующее топливо содержит 0,03—4,0 *л* тетраэтилсвинца на 1 $м^3$ топлива и водноспиртовый р-р, состоящий из 50—90 об. % одного или нескольких одноатомных спиртов, содержащих 1—5 атомов C, и 50—10% воды. Топливо может периодически вводиться в основную бензино-воздушную смесь. К тетраэтилсвинцу могут быть добавлены дибромэтан и хлористый этилен. В качестве добавочного недетонирующего агента может добавляться крезол. Г. Марголина

2043 П. Предупреждение коррозии. Шелдал (Prevention of corrosion. Sheldahl David B.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 515086, 26.07.55

Предлагается добавлять к легким нефтяным дистиллатам сульфонат аммония, приготовленный на обезмасляных красных нефтяных сульфокислотах в кол-ве от 270—1800 *г* или 225—900 *г*, и морфолин в кол-ве 180—1800 *г* на 150 *т* дистиллата. А. Гуреев

2044 П. Бензиновые топлива (Gasoline fuels) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 718567, 17.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 70 (англ.)]

Для улучшения качества углеводородного топлива, выкипающего в пределах кипения бензина, к нему добавляют Pb-органич. соединение (как антидетонатор) и растворимое в топливе ненасыщ. алициклич. соединение, кипящее в тех же пределах. Кол-во последнего в топливе составляет 0,05—3 теоретич., считая на соединение Pb. И. Рожков

2045 П. Способ получения хлорированных алифатических углеводородных масел, практически не корродирующих. Оме (Verfahren zur Herstellung praktisch nicht korrodierender, chlorierter, aliphatischer Kohlenwasserstofföle. Ohme Wolfram) [Dortmunder Paraffinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936625 15.12.55

Указанные масла получают из продуктов гидрирования CO с последующей обработкой дехлорирующими агентами для удаления неустойчивых галоидных соединений. Хлорированный продукт последовательно обрабатывают $Ca(OH)_2$ и отбеливающей землей или их смесью при 30—100°, предпочтительно при 60—90°, до тех пор, пока содержание Cl_2 в продукте не понизится на $\sim 4\%$. Полученное масло дополнительно обрабатывают адсорбентами — кизельгуром, отбеливающей землей, активированным углем. Пример: продукт гидрирования CO, выкипающий в пределах 230—320°, с т. пл.— 7° хлорируют до 52% содержания Cl_2, в результате чего получают сильно корродирующее масло с $\eta_{50} = 98\,ccm$. 3-часовой обработкой его смесью 5% $Ca(OH)_2$ и 5% отбеливающей земли при 75° получают стабильное масло с $\eta_{50} = 87ccm$, содержанием Cl_2 48% и т. пл.— 14°. Последующая обработка его отбеливающей землей при 20° еще больше повышает стабильность масла, которое в присутствии избыточного кол-ва воздуха не корродирует Fe, Cu и Al в широком интервале температур. Б. Энглин

2046 П. Комбинированный процесс получения смазочных масел. Бландинг (Combination process for producting lubricating oils. Blanding Forrest H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515508, 09.08.55

Способ получения смазочного масла с высоким индексом вязкости включает стадии каталитич. крекинга газойля, выкипающего в пределах 345—595°, содержащего значительные кол-ва ароматич., нафтеновых и парафиновых углеводородов, выделения путем перегонки из продуктов крекинга светлой масляной фракции с т. кип. 370—595°, депарафинизации ее и удаления ароматич. углеводородов путем обработки фенолом (50—400 объемов), а затем силикагелем. Е. Покровская

2047 П. Смазочные композиции (Lubricating oil compositions and process) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 166852, 23.02.56

Смазочная композиция состоит из минер. смазочного масла и 0,001—0,01 вес. % Na-соединения одно- или многоатомного фенола, содержащего $\geqslant 1$ углеводородного остатка с $\geqslant 8$ атомами C, замещ. в ядре. Г. Марголина

2048 П. Получение синтетического смазочного масла. Хейнрик (Production of synthetic lubricating oil. Heinrich Raymond L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515498, 9.08.55

Для получения смазочного масла улучшенного качества низкокипящий α-олефин, напр., пентен-1 в смеси с, примерно, равным кол-вом изопентана при обыкновенной т-ре контактируют с практически безводн. $AlCl_3$ в течение времени, достаточного для образования полимера, кипящего в пределах, характерных для смазочного масла. Затем прекращают полимеризацию и прибавляют HCl для превращения $AlCl_3$ из катализатора полимеризации в катализатор алкилирования. Процесс ведут при обыкновенной т-ре и продолжительности, достаточной для алкилирования полимера изопарафином. Полученный насыщ. продукт пригоден в качестве смазочного масла. Е. Покровская

2049 П. Присадки к смазочным маслам (Lubricating oil additives) [Monsanto Chemicals, Ltd.]. Англ. пат. 729148, 4.05.55

Смазочная композиция состоит из нефтяного смазочного масла, диалифатич. фталата и диалифатич. тартрата, каждая алифатич. группа не насыщена и содержит $\geqslant 12$ атомов C. Из сложных эфиров указы-

ваются диолеилфталат и диолеилтартрат; к маслу может добавляться 0,01—0,5% смеси эфиров.
Г. Марголина

2050 П. Присадки к смазочным маслам. Хокинс, Ловенсетин-Лом, Поттер (Lubricant additives. Hawkins E. R., Lowensetin-Lom W., Potter E. B. V.) [Standard Oil. Development Co.]. Англ. пат. 717675, 3.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 71—72 (англ.)]

Для получения присадок смесь минер. масла и сульфида P или смесь масла с элементарными P и S нагревают до т-ры между 100° и т-рой кипения или разложения масла при перемешивании инертным газом. Фосфорсульфированное масло смешивают с ненасыщ. углеводородами и выдерживают при т-ре 100—200° в течение ~ 24 час.
В. Синицын

2051 П. Присадки к минеральным смазочным маслам. Энгель, Гёре, Зимон (Zusätze zu Mineralschmierölen. Engel Hans, Göhre Otto, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 929383, 27.06.55

В качестве присадок к минер. смазочным маслам предлагаются смеси, состоящие из: 1) моно -или полициклич. ароматич. соединений, связанных через S с алкильным, арильным или гетероциклич. радикалом, в молекуле которых содержится ⩾ 1 гидроксильная, сульфгидрильная, амино-, карбоксильная или сложноэфирная группа, а также желательно и металл; 2) продуктов взаимодействия сернистого фосфора с кислородсодержащими неалкогольными, либо Cl- или N-содержащими органич. соединениями, содержащими ⩾ 4 атома C. Кроме того, к маслу добавляют соли алифатич. или циклич. сульфокислот, имеющих одну или несколько алкильных боковых цепей с 6—15 атомами C в каждой. Наличие 4—5% смеси, состоящей из 5 ч. первого состава и 1—2 ч. второго состава, а также небольшого кол-ва моющей присадки в масле (напр., SAE-20 или SAE-30) позволяет предотвратить коррозию и износ двигателя, предохранить его от загрязнений, нагаро- и лакообразования.
Б. Энглин

2052 П. Литиево-кальциевая консистентная смазка. О'Халлоран (Lithium-calcium lubricating grease composition. O'Halloran Rosemary) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 511444, 29.03.55

Предлагается смазочная композиция, состоящая из смазочного масла, загущенного до консистенции смазки смесью Li- и Ca-мыл незамещенного практически насыщ. высокомолекулярного омыляемого продукта, в которой молярное отношение Li- и Ca-мыл должно лежать в пределах 6 : 1 до 3 : 1 (лучше 4 : 1). Примерный состав композиции (в %): гидрированных к-т из рыбьего жира 12,5, LiOH (моногидрата) 1,42, $Ca(OH)_2$ 0,67, обработанного к-той дистиллата из нефтей Техаса и Луизианы с вязкостью 110 *сст* при 38° 85,41. В качестве смазочной основы может быть взят ди-(2-этилгексил)-себацинат.
Е. Покровская

2053 П. Органические полисилоксановые смазки (Organopolysiloxane lubricants) [British Thomson-Houston Co., Ltd.]. Англ. пат. 708260, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 12, ii 720 (англ.)]

Смазывающая способность жидкого органич. полисилоксана, содержащего 1,9—2,67 метильных групп, считая на Si, улучшается путем добавки 0,5—25 вес. % свободного от S ароматич. соединения, содержащего Cl в ядре, напр. трихлорбензола (I) или диоктилхлорфталата (II), пентахлордифенилового эфира, метилхлорбензоата, монохлорфенилового эфира стеариновой к-ты, смеси (1 : 1) I и тетрахлорбензола или смеси II и октилтетрахлорбензоата. Так, добавка 3% I к метилполисилоксановому маслу с вязкостью ~ 300 *сст* уменьшает след износа на шариковой машине (600 об/мин при 25° в течение 1 часа при нагрузке 10 *кг*) на стали с 0,49 до 0,36 *мм* и на латуни с 2,33 до 0,51 *мм*.
Е. Калайтан

См. также: Содержание нефти в породах 742. Хранение нефтепродуктов 3358. Перегонка нефти 3348. Сточные воды нефтеперерабатыв. заводов 1846—1848. Техника безопасности на нефтеперераб. з-дах 3357, 3359, 3370, 3372. Каталитич. крекинг 1240. Активность катализатора 456. Асфальтов. покрытия 1743. Битумные эмульсии 1758. Газоочистка 3254. Искусств. жидк. топл. 3354. Анализ нефтепродуктов и газов 1343, 3331. Коррозия маслами двигателя 3235. Антикорр. смазки 3240. Депрессоры для минер. масел 959. Св-ва смазочных в-в 553

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

2054. Гидратация этилена и пропилена. Шервуд (Hydration of ethylene and propylene. Scherwood Peter W.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 20, 430—432; Chem. Age, 1955, **72**, № 1858, 481—486 (англ.)

Обзор промышленных методов жидкофазной и парофазной гидратации этилена и пропилена. Библ. 6 назв.
С. Гордон

2055. Получение цианистого водорода из аммиака. Апдеграфф (From ammonia to hydrogen cyanide. Updegraff Norman), Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 9, 197, 200—201, 196 (англ.)

Обзор литературных и патентных данных о получении HCN из NH_3 в Германии и США. В последнее время за счет улучшения аппаратуры удалось значительно снизить разложение HCN и увеличить стойкость катализатора. Приведена схема промышленной установки для получения HCN и данные по экономике процесса.
Я. Ротштейн

2056. Реакция Фриделя—Крафтса в промышленности. Карролл (Friedel-Crafts processes. Carroll M. F.), Manufact. Chemist., 1955, **26**, № 3, 97—100 (англ.)

Краткий популярный обзор р-ции Фриделя-Крафтса и ее технич. применения. Приведены примеры получения в пром-сти на основе этой р-ции ацетофенона, дифенилметана и бензофенона.
Л. Беленький

2057. Двухлетняя работа первой в мире установки по производству фенола из кумола. Холл (World's first phenol-from-cumene plant completes two year operation. Hall R. H.), World Petrol., 1955, **26**, № 5, 88—90 (англ.)

2058 П. Усовершенствованный способ использования смесей ацетилена и этилена. Фуско (Perfectionnements aux procédés d'utilisation des mélanges d'acétylène et d'éthylène. Fusco Victor C.) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат. 1078746, 23.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 981 (франц.)]

Смесь C_2H_2 (I) и C_2H_4 пропускают через зону, содержащую абсорбент в виде суспензии, состоящей из взвеси тонкоизмельченного поташа в органич. инертной жидкости при 70—100°. Получается газовая смесь, обогащенная C_2H_4, и суспензия абсорбента, обогащенная I, из которой выделяют I.
С. Гордон

2059 П. Очистка изобутилена (Purifying isobutylene) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 735265, 17.08.55

Изобутилен (I) освобождают от CH_3SH перегонкой при 5,25—7,35 *ата* (лучше 5,6—5,95 *ата*) для удаления

азеотропной смеси CH_3SH с I в качестве головного погона; I остается в кубе. Подаваемый I предварительно обрабатывают к-той, нейтрализуют и промывают водой. I, выделенный из фракции C_4-углеводородов, перегоняют при 5,6 *ата*, отделяя азеотроп с т. кип. 53°, содержащий 78 мол. % I и 22 мол. % CH_3SH. Перегонку проводят, напр., в колонке с насадкой, эффективностью 18 теоретич. тарелок при 5,95 *ата* и флегмовом числе 11.

В. Красева

2060 П. Способ получения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений (Process for the synthesis of hydrocarbons and oxygen-containing organic compounds) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie] Англ. пат. 728602, 20.04.55

Патентуется катализатор (К) для синтеза органич. соединений из CO и паров воды в присутствии или в отсутствие H_2, содержащий Fe, Co, Ni или Ru в качестве основных металлич. компонентов, присутствующих в кол-ве $\geqslant 50\%$ в виде нитридов. Если металлы присутствуют в виде окислов, их восстанавливают (преимущественно H_2) и затем вводят в р-цию с NH_3; окислы можно вводить в р-цию одновременно с H_2 и NH_3. Промоторами, которые можно добавлять, являются соединения щел. и щел.-зем. металлов, а также трудновосстанавливаемые окислы, напр. Th_2O_3, Ce_2O_3, Al_2O_3 и Cr_2O_3, а также соединения Mn, V, B, Cu, Ni, Ag и Au. Могут применяться носители. Можно применять неподвижные К или К, суспендированные в масляном или газовом потоке. Fe — Cu-катализатор, активированный щелочью, восстанавливают H_2 3 часа при 400°, а затем обрабатывают NH_3 при 300°; получают катализатор, состоящий на 50% из нитрида ф-лы $Fe_{1,8}N$.

В. Красева

2061 П. Способ получения диаллильных соединений. Портер, Раст (Verfahren zur Herstellung von Diallylverbindungen. Porter Lee Marion, Rust Frederick Farlow) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 937288, 5.01.56

Диаллильные соединения получают р-цией одного или нескольких аллильных соединений общей ф-лы $R^1(R^2)C = C(R^3)CH(R^4)R^5$, где R^1, R^2, R^3, R^4 и R^5 — одинаковы или различны и могут быть атомами H, арилом, насыщ. или ненасыщ. алкилом, циклоалкилом, аралкилом или алкарилом, с органич. или неорганич. полихлорсоединениями, содержащими $\geqslant 2$ атомов Cl, которые в условиях р-ции отщепляют $\geqslant 1$ атома Cl (но не HCl); эти соединения берут в молекулярных отношениях $> 3 : 1$ (лучше 4—12 : 1, а в частности 5—8 : 1), а р-цию проводят при 400—750° в течение < 5 мин. (лучше 1—50 сек.). В частности, указано: а) применение пропилена или изобутилена в качестве аллильных соединений; б) применение алифатич. полихлорсоединений с 1—12 атомами C и 3—8 атомами Cl (преимущественно, CCl_4, октахлорциклопентена или гексахлорпропилена) при 400—600° (лучше при 540—600°); в) применение неорганич. полихлорсоединений (преимущественно, $SOCl_2$ и PCl_5) при 450—600°. Через стеклянную трубку (длина 30 *см*, объем 700 *мл*), обогреваемую электрич. печью и снабженную нагреваемой проволокой внутри, пропускают смесь гексахлорпропилена и пропилена в молярном соотношении 1 : 7 при 400° при длительности пребывания в обогреваемой зоне 33 сек., прошедшие через трубку пары быстро охлаждают и перегонкой сконденсировавшегося продукта выделяют гексадиен-1,5, выход 9,5%, превращение 40%; в качестве побочного продукта выделен C_6H_6. Аналогично получают (указаны исходные в-ва и их молярное соотношение, т-ра р-ции и длительность р-ции в секундах, выход в процентах, превращение в процентах, побочный продукт): а) изобутилен, гексахлорпропилен, 7 : 1, 400°, 33, 9, 40, C_6H_6; б) пропилен (I), CCl_4, 4 : 1, 575°, 10, 4,2, 45, $CHCl_3$; в) I, $SOCl_2$, 5 : 1, 500°, 17, 1, 45, C_6H_6; г) I, гексахлорциклопентенон, 4 : 1, 400°, 32, 2, 30, —; д) I, октахлорциклопентен, 4 : 1, 400°, 30, 12, 15, гексахлорциклопентадиен; е) изобутилен, октахлорциклопентен, 4 : 1, 400°, 30, 10, 15, гексахлорциклопентадиен.

В. Уфимцев

2062 П. Способ получения перхлорэтилена. Доррер, Остермайер (Verfahren zur Herstellung von Perchloräthylen. Dorrer Eugen, Ostermayer Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932609, 5.09.55

Перхлорэтилен (I), наряду с трихлорэтиленом (II), получают действием Cl_2 на тетрахлорэтан (III) или нагреванием пентахлорэтана (IV). Р-цию проводят в пустом реакционном пространстве, при 400—500°, причем тепло подводят нагревом зоны р-ции и (или) предварительным подогреванием компонентов р-ции. Через нагретую до 400—500° кварцевую трубку (КТ) емк. 250 *мл* ежечасно пропускают смесь 200 *г* парообразного III и 85 *г* Cl_2. Выход I—85%. Одновременно получают небольшие кол-ва II, III, IV и высококипящих продуктов. Через КТ пропускают в 1 час 85 *г* Cl_2, нагретого до 450°, и 200 *г* III в виде пара или жидкости. Выход I—90%. Через КТ, нагретую до 450°, пропускают в 1 час смесь 200 *г* парообразного III и 43 *г* Cl_2 (мол. соотношение 1 : 0,5). Выход I—45%, выход II—42%. Приведено еще 5 сходных примеров.

Б. Дяткин

2063 П. Способ получения перхлорэтилена. Фрувирт, Валла (Verfahren zur Herstellung von Perchloräthylen. Fruhwirth Otto, Walla Heinrich) [Donau-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 936685, 22.12.55

Доп. к герм. пат. 734024. Перхлорэтилен (I) получают по герм. пат. 734024 с тем отличием, что из газовой смеси продуктов, полученных сожжением $CH \equiv CH$ и Cl_2, конденсируют фракцию I, кипящую при ~ 80—120°, а также собирают фракции, кипящие ниже и выше этих пределов. В частности, указано применение I в качестве охлаждающей жидкости для конденсации фракции, кипящей $> 120°$, а для выделения фракции, кипящей $< 80°$, в качестве охлаждающей жидкости применяют жидкость с низким давлением пара, нереагирующую и несмешивающуюся с этой фракцией, нагретую до этой т-ры (напр., H_2SO_4). $CH \equiv CH$ и Cl_2 через смеситель вводят и сжигают в камере для сожжения, охлаждаемую снаружи водой. Продукты сожжения вводят в колонну, наполненную кольцами Рашига и орошаемую I; часть I испаряется и увлекается с продуктами сожжения, другая стекает вниз и охлаждается в холодильнике. Выпавший гексахлорбензол отфильтровывают, а I насосом возвращают в верхнюю часть колонны. Выделение I из выходящих из колонны газов проводят аналогичным образом, орошением конц. H_2SO_4, нагретой до 80°, в колонне, наполненной кольцами Рашига. Уходящие из последней пары в-в с т-рой кипения $< 80°$ конденсируют орошением холодной водой, после чего нижний слой (CCl_4) отстаивают от слоя разб. HCl. Приведена технологич. схема.

В. Уфимцев

2064 П. Способ получения тетра-(хлорметил)-метана. Манн (Verfahren zur Herstellung von Pentaerythrittetrachlorid. Mann Hans-Joachim) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 935362, 17.11.55

Тетра-(хлорметил)-метан получают, действуя на пентаэритрит (I) HCl при повышенной т-ре под давлением, применяя на 1 моль I > 4 (лучше 8—14) молей HCl в виде 40—60%-ного водн. р-ра. Р-цию проводят в присутствии воды и 0,1—0,5 моля водорастворимой алифатич. карбоновой к-ты (напр., HCOOH или

CH_3COOH) при 180—200°. При недостатке или избытке карбоновой к-ты против указанных кол-в образуются побочные продукты в первом случае дихлоргидрин I, во втором — эфир карбоновой к-ты и трихлоргидрина I. Смесь 136,1 *г* I с 500 *мл* воды, к которой прибавлено 6 *г* CH_3COOH, помещают в посеребренный автоклав, добавляют 500 *г* HCl и нагревают 3 часа при 200°. После охлаждения спускают избыточный HCl и отделяют выкристаллизовавшийся тетрахлоргидрин I, который перекристаллизовывают из CH_3OH с добавкой активированного угля. Выход 78%, т. пл. 97°. Тетрахлоргидрин I служит для приготовления средств, пригодных для борьбы с вредителями. В. Красева

2065 П. Парофазное дегидрогалоидирование полигалоидметильных соединений. **Ладд, Харви, Кейбл, Сайна** (Vapor phase dehydrohalogenation of polyhalogenomethyl compounds. Ladd Elbert C., Harvey Merlin P., Cabel Donald E., Szayna Antoni) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2725411, 29.11.55

Полигалоидолефиновые соединения получают парофазным пиролизом 1, 1, 1-трихлор-3-галоидоалканов, имеющих 3—5 атомов С, при 150—500° в присутствии окисей и галогенидов поливалентных металлов. Образуются моноолефиновые тригалоидалкены и диолефиновые 1,1-дигалоидиены, имеющие такое же число атомов С, что и исходный алкан. Концевой атом С тригалоидалкена связан с 2—3 атомами галоида. Б. Дяткин

2066 П. Оксосинтез спиртов. **Грешам** (Oxo synthesis of alcohols. Gresham William F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517815, 25.10.55

Первичные спирты получают р-цией олефиновых углеводородов с CO и H_2 (начальное молярное соотношение олефин: CO : H_2 должно быть в пределах от 1 : 2 : 2 до 1 : 5 : 20) под давл. > 300 *ат* (325—1500 *ат*) и 250—400° (275—375°) в присутствии катализатора, содержащего Cu и трудновосстанавливаемые окислы. Бутиловый спирт получают р-цией пропилена с CO и H_2 при 250—400° и 325—1500 *ат* в присутствии катализатора, содержащего Cu или Cu, Co и Cr. В. Красева

2067 П. Производство жидких продуктов, обладающих свойствами спиртов, из этилена и одноатомных спиртов. **Эрчак** (Production of liquid alcoholic products from ethylene and monochydric alcohols. Erchak Michael Jr.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 519358, 13.12.55

Жидкие спирты, содержащие 5—30 атомов С, получают р-цией этилена (I) с насыщ. одноатомным спиртом, содержащим 1—8 атомов С. Р-цию проводят при 300—350° и давл. > 70 ат в присутствии кислородного катализатора. Молярное соотношение спирт: I должно быть ⩾ 1; на 100 вес. ч. I берут ⩽ 0,1 вес. ч. катализатора. В. Красева

2068 П. Каталитическое гидрирование эпоксидных производных олефинов. **Мак, Бикфорд, Маркли** (Catalytic hydrogenation of epoxidized olefinic compounds. Mack Charles H., Bickford William G., Markley Klare S.) (United States of America as represented by the Secretary of Agriculture). Пат. США 2727048, 13.12.55

Избирательное гидрирование эпоксигрупп к-т или их эфиров, содержащих ⩾ 1 олефиновых радикалов, имеющих ⩾ 4 атомов С, в оксиэтиленовые группы осуществляют растворением эпоксидного соединения в алифатич. насыщ. к-те с 2—5 атомами С, ее ангидриде или их смесях и обработкой р-ра H_2 в присутствии Pd, диспергированного на частичках угля, суспендированных в растворе. Я. Кантор

2069 П. Способ получения ацетиленовых спиртов. **Долль, Призе** (Verfahren zur Herstellung von Acetylencarbinolen. Doll Willy, Priese Otto). Пат. ГДР 10177, 1.08.55

Способ заключается в конденсации альдегидов и кетонов с C_2H_2 или 1-алкинами под давлением или без него и т-ре от 0 до + 10° в присутствии конденсирующего агента (КА), в качестве которого применяют KOH, который длительное время (~10 час.) размалывают с CaC_2, напр. в шаровой мельнице. В качестве КА можно применять также мелкоизмолотый сплав Na с KOH. В автоклав помещают 750 *мл* высушенного толуола и 135 *г* тонкоизмельченной смеси KOH с CaC_2. Туда же прибавляют при перемешивании и т-ре 0° 278 *г* метилгептенона. Смесь с соответствующими предосторожностями обрабатывают 20 час. при т-ре от 0 до + 10° C_2H_2, разб. N_2. После разложения ледяной водой и нейтр-ции толуольный р-р фракционируют в вакууме. Получают 235 *г* дегидролиналоола. Из 490 *г* диметилгептенона, растворенного в 1 *л* толуола, C_2H_2 и 194 *г* КА получают 346 *г* 3-метиллиналоола; из 172 *г* 73%-ного изовалерианового альдегида, растворенного в толуоле, C_2H_2 и 376 *г* КА получают 69 *г* изобутилэтинилкарбинола и 58 *г* соответствующего диола; из 40 *г* изобутилэтинилкарбинола 30 *г* $CH_3COC_2H_5$ и 50 *г* КА получают 34 *г* 1,7-диметилнонин-5-диола-4,7. В. Красева

2070 П. Способ присоединения воды к олефинам. **Гино** (Verfahren zur Wasserranlagerung an Olefine. Guinot Henri Martin) [Soc. An. Les Usines de Melle]. Пат. ФРГ 915331; 19.07.54 [Chem. Zbl., 1953; 126, № 15, 3484 (нем.)]

Способ присоединения воды к олефинам (I) эмульгированием газообразных I (одних или в смеси с инертными газами) в среде гидратирующей жидкости (ГЖ) заключается в том, что I или газообразные смеси, содержащие I, пропускают через ряд реакционных зон (последовательно расположенные аппараты для эмульгирования) противотоком к ГЖ и образующиеся спирты отдувают инертным газом, плохо растворимым в ГЖ, напр. H_2. Отдувку спиртов производят при такой т-ре и давлении, чтобы абсорбирующий р-р не кипел. Эмульгирование лучше производить турбинной мешалкой. ГЖ должна проходить через сосуды для эмульгирования с такой скоростью, чтобы кол-во образующихся спиртов не превышало 5% от кол-ва ГЖ. В. Красева

2071 П. Способ получения высших спиртов восстановлением сложных эфиров натрием. **Блинов** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Alkohole durch Reduktion von Estern mit Natrium. Blinoff Vsevolod) [Soc. An. d'Innovations Chimiques dite: «Sinnova» ou «Sadic»]. Пат. ФРГ 934524, 27.10.55

Высшие спирты получают с почти колич. выходом восстановлением сложных эфиров (СЭ) в спирт. среде, причем СЭ в р-рителе обезвоживают до содержания > 0,001% (лучше 0,0001%) воды и вводят непрерывно и одновременно с расплавленным Na в камеру смешения, оборудованную быстро вращающимся диском, а затем продукт р-ции непрерывно из нее выводят. Напр., СЭ и р-ритель (амиловый или бутиловый спирт) при помощи дозирующих насосов подают в смеситель, оборудованный мешалкой. Из смесителя смесь СЭ и р-рителя и из плавильного аппарата жидкий Na при помощи дозирующих насосов подают в колл. мельницу. Продукт р-ции подают в сборник, из которого H_2 удаляют через редукционный вентиль, а снизу удаляют р-р полученного высшего спирта. Во избежание возможных взрывов, воздух должен быть удален из всей аппаратуры и трубопроводов; можно также работать под давлением. Приведена схема. В. Уфимцев

2072 П. Способ получения пентаэритрита. Джэксон, Джонс (Förfaringssätt för framställning av pentaerytritol. Jackson H., Jones G. G.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 143581, 12.01.54

Для получения пентаэритрита р-цией CH_3CHO с избытком CH_2O в присутствии сильно основной гидроокиси металла при т-ре $< 33°$ на 1 моль CH_3CHO берут $\geqslant 7$ молей CH_2O; избыток CH_2O удаляют из реакционной массы дистилляцией или, предпочтительно, перегонкой с паром. Б. Фабричный

2073 П. Способ получения триметилолпропана (Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan.) [Chemische Werke Albert]. Австр. пат. 180925, 25.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6131 (нем.)]

Реакционную смесь, полученную конденсацией C_3H_7CHO с CH_2O в присутствии щел. катализаторов, обрабатывают спиртом, в котором подлежащие отделению формиаты нерастворимы или плохо растворимы. После обезвоживания смеси в вакууме выделившиеся формиаты отделяют фильтрованием или центрифугированием. Фильтрат разлагают минер. к-той или неорганич. солями, имеющими кислую р-цию, и затем перегоняют. Б. Дяткин

2074 П. Получение дигидрата триметилолэтана (Dihydrate de trim thyloléthane et sa préparation) [Trojan Powder Co.]. Франц. пат. 1089773, 22.03.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 3, 551 (франц.)]

Готовят водн. р-р триметилолэтана с конц-ией ниже, чем для насыщ. р-ра при т-ре 30°, но выше, чем для насыщ. р-ра при более низкой т-ре. Для кристаллизации р-р охлаждают до т-ры $< 30°$. В. Красева

2075 П. Способ выделения полиглицеринов из остатков при перегонке глицерина. Роу (Process for the recovery of polyglycerols from distillation residues. Rowe Richard [Victor Wolf Ltd.] Пат. США 2717271, 6.09.55

Полиглицерины получают из кубовых остатков при перегонке глицерина, содержащих соли органич. к-т, экстракцией р-рителем (в частности, диоксаном). В. Красева

2076 П. Способ получения алкоголятов щелочных металлов (Procédé pour la préparation d'alcoolates alcalins et produits conformes à ceux obtenus) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1089101, 15.03.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 3, 552 (франц.)]

Чистый порошкообразный алкоголят, устойчивый при хранении, получают взаимодействием мелкораздробленного щел. металла с избытком спирта. Последний, а также кристаллизационный спирт, отгоняют от образовавшегося алкоголята в присутствии органич. р-рителя, инертного к алкоголяту. В. Красева

2077 П. Переработка использованной серной кислоты, получаемой при производстве спиртов из алкилсульфатов (Werkwyze voor het zuivesen en het concentreren van afval-zwavelzuur, verkregen door hydrolyse of ontleding van alkylsulfaten) [The Distillers Co. Ltd.]. Голл. пат. 73875, 15.01 54 [Chem. Zbl., 1955, **20**, № 29, 6826 (нем.)]

Отработанную серную к-ту, содержащую 60—70 вес. % H_2SO_4 охлаждают до 15—30°. При этом выпадают смолистые в-ва, которые удаляют; полученную к-ту затем концентрируют. Если отработанная к-та содержит меньше H_2SO_4, то перед охлаждением кислоту концентрируют отгонкой. В. Красева

2078 П. Способ селективного удаления формальдегида из смеси формальдегида с глиоксалем. Скофилд (Process of selectively removing formaldehyde from a formaldehyde glyoxal mixture. Schofield Harold E.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 518498, 15.11.55

Для удаления CH_2O из его смеси с глиоксалем, смесь доводят до pH 0,75—1,5 (лучше до pH 1,3), прибавляют к ней β-нафтол, нагревают при 95—100° до завершения р-ции и отделяют продукт р-ции CH_2O с β-нафтолом. В. Красева

2079 П. Получение насыщенных альдегидов из ненасыщенных спиртов при помощи карбонилов металлов. Олсен (Preparation of saturated aldehydes from unsaturated alcohols by means of metal carbonyls. Olsen Robert J.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 517584, 18.10.55

Насыщенные альдегиды получают нагреванием ненасыщ. спирта [олефиновых (с открытой цепью или циклич.), ацетиленовых] с карбонилом металла, способным образовывать гидрокарбонилы. Р-цию проводят в присутствии р-рителя, нагретого до т-ры кипения. Из $CH_2{=}CHCH_2OH$ получают альдегиды, имеющие прямую цепь атомов С, нагревая его с Fe-карбонилом в присутствии водн. р-ра щелочи (напр., NaOH) при 60—100°. В. Красева

2080 П. Способ получения окиси мезитила или ее гомологов (Procédé de fabrication d'oxyde de mésityle ou de ses homoloques) [Soc. Industrielle des Dérivés de l'acétylène]. Франц. пат. 1096646 22.06.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 970 (франц.)]

Ацетон или другой кетон нагревают в щел. среде при 50—160° в присутствии небольшого кол-ва катализатора конденсации, достаточно растворимого в применяемом кетоне. Р-ция продолжается от нескольких минут до нескольких часов, причем получают исключительно окись мезитила и диацетоновый спирт и (или) изофорон или их соответствующие гомологи. В. Красева

2081 П. Способ получения чистых кислородсодержащих производных алифатических углеводородов, предпочтительно альдегидов и кетонов. Рёлен, Ландграф (Verfahren zur Gewinnung reiner sauerstoffhaltiger Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Aldehyde und Ketone. Roelen Otto, Landgraf Alfred) [Chemische Verwertung Ges. Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 889891, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3485 (нем.)]

Указанные в-ва получают р-цией смеси олефинов (I) с т. кип. 150—350° с $CO + H_2$. При этом, наряду с альдегидами и кетонами образуются другие О-содержащие в-ва, затрудняющие выделение альдегидов и кетонов и особенно дальнейшую переработку их в жирные к-ты или спирты. Согласно изобретению, I разделяют на 2 или более фракции так, чтобы самая высококипящая составная часть каждой фракции кипела ниже, чем самый низкокипящий продукт р-ции, получаемый из той же фракции. В. Красева

2082 П. Получение кетонов. Лейси (Pyrolysis of esters to ketones. Lacey Richard N.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 514335, 5.07.55

Ненасыщенные кетоны получают пиролизом (II) эфиров общей ф-лы $R'''CH_2COCH_2COOCHRCR'{=}CHR''$, где R, R′, R″ и R‴ — атомы Н или низшие алкилы. II проводят в паровой фазе при 300—600°; в реакционной зоне может присутствовать спирт, остаток которого входит в состав применяемого сложного эфира. Аллилацетон получают II аллилового эфира ацетоуксусной к-ты при 500° в присутствии аллилового спирта; 3-метилгексен-1-он-5 получают II кротилового эфира ацетоуксусной к-ты при 490—510°. В. Красева

2083 П. Получение С-ацетильных производных. Исосима (アセチル化合物の製法. 磯島致三), 鹽野義製薬株式會社, Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 1580, 9.03.55

Предложен способ получения С-ацетильных производных действием кетена (I) на Na-производные соединений жирного ряда, содержащих активную CH_2-группу. Способ характеризуется простой операцией и коротким периодом проведения р-ции. К 0,25 моля ацетилацетона в 100 *мл* эфира прибавляют 0,25 моля Na, затем при охлаждении водой вводят 0,6 моля I; подкисляют 20%-ной H_2SO_4, эфирный слой сушат Na_2CO_3, перегонкой выделяют $CH(COCH_3)_3$, выход 21%, т. кип. 100—102°/20 *мм*, $n^{16}D$ 1,4872, т-ра плавления Cu-соли 192—195°. К 0,5 моля $CH_3COCH_2 \cdot COOC_2H_5$ в 300 *мл* абс. эфира прибавляют 0,45 моля Na и, при охлаждении водой, 1,4 моля I. Подкисляют 20%-ной H_2SO_4 и выделяют $(CH_3CO)_2CHCOOC_2H_5$, выход 49%, т. кип. 100—104°/20 *мм*, $n^{15}D$ 1,4710, т-ра плавления Cu-соли 150—152°. 0,112 моля $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ суспендируют в 200 *мл* эфира, прибавляют 0,7 моля I, после подкисления получают $(CH_3CO)_2CHCOOC_2H_5$, выход 55%. К 0,25 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 300 *мл* эфира и прибавляют 0,25 моля Na и затем 1 моль I, выделяют $CH_3COCH \cdot (COOC_2H_5)_2$, выход 51%, т. кип. 125°/14 *мм*, $n^{13}D$ 1,4469, т-ра плавления Cu соли 122—123°. К 0,25 моля $NCCH_2COOC_2H_5$ в 300 *мл* эфира прибавляют 0,25 моля Na, вводят 0,7 моля I; получают $NCCH(COCH_3)COOC_2H_5$, выход 21%, т. кип. 106—111°/20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4488; т-ра плавления Cu-соли 234—235°. К 0,25 моля $NCCH_2COOC_2H_5$ в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,25 моля Na, нагревают до 65° и добавляют 0,6 моля I; получают $NCCH(COCH_3)COOC_2H_5$, выход 30%.

В. Каратаев

2084 П. Ацетилирование. Исосима (アセチル化方法. 磯島敏三) [鹽野義製藥株.會社, Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 1579, 9.03.55

Предложен новый способ непосредственного С-ацилирования CH_2-группы, соседней с карбонилом, с помощью кетена (I). Р-ция применима для соединений жирного ряда, не требует применения катализаторов и может проводиться в широких температурных интервалах (от —50 до 150°), в присутствии инертных р-рителей или без них. Р-ция заканчивается в короткое время. Охлаждают 0,25 моля ацетилацетона и пропускают 0,6 моля I, полученного пиролизом ацетона; после окончания р-ции в-во перегоняют в вакууме, получают 11 *г* триацетилметана, выход 31%, т. кип. 115—119°/30 *мм*. Нагревают 0,5 моля этилового эфира ацетоуксусной к-ты до 80—85° и пропускают 1 моль I; полученное в-во перегоняют в вакууме, получают 35 *г* этилового эфира диацетилуксусной к-ты, выход 40%, т. кип. 100—105°/20 *мм*, $n^{13,5}D$ 1,4713. Cu-соль т. пл. 150—151°.

В. Каратаев

2085 П. Способ получения монохлорацетальдегида. Ока, Такамия, Ямагути (モノクロロアセトアルデハイドの製造方法. 岡秀明, 高宮正, 山口進), 三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики Кайся].Япон. пат. 1982, 14.04.54

CH_3CHO или продукты его полимеризации обрабатывают Cl_2, продукт р-ции обрабатывают водой при нагревании и перемешивании и отделяют масло от водн. р-ра, содержащего $ClCH_2CHO$. 44 *г* CH_3CHO охлаждают льдом или сухим льдом и при 15—18° медленно вводят 71 *г* Cl_2. К 103,5 *г* полученного продукта прибавляют 207 *г* воды, перемешивают при постепенном нагревании и выдерживают ~1 час при 50°, охлаждают и размешивают 16 час. при 20°, отделяют 44 *г* масла от 266 *г* водн. р-ра, содержащего 39 *г* $ClCH_2CHO$, выход 79%. Аналогично 264 *г* паральдегида обрабатывают 426 *г* Cl_2, к 600 *г* продукта прибавляют 1200 *г* воды; получают 134 *г* масла и 1666 *г* водн. р-ра, содержащего 394 *г* $ClCH_2CHO$, выход 84%.

В. Уфимцев

2086 П. Способ получения γ-галоидбутиральдегидов. Опферман (Verfahren zur Herstellung von γ-Halogenbutyraldehyden. Opfermann Adolf Christian Josef) Пат. ФРГ 892441, 08.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7321—7322 (нем.)]

γ-Галоидбутиральдегиды получают гидрированием соответствующих галоидангидридов над Pd-катализаторами, отравленными металлоидами V или IV групп периодической системы элементов (в частности, серой, растворенной в хинолине) или тяжелыми металлами. Продукты служат для получения циклич. соединений, напр., пирролина или пирролидина. 10 *г* хлорангидрида γ-хлормасляной к-ты гидрируют 8 час. в 250 *мл* кипящего ксилола в присутствии 5 *г* отравленного $Pd/BaSO_4$-катализатора. Получают γ-хлорбутиральдегид, выход 45%, т. кип. 45—55°/15 *мм*. В. Красева

2087 П. Способ очистки диэтилуксусной кислоты. Беллон (Procédé de purification de l'acide diéthylacétique. Bellon R.). Франц. пат. 1074978, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6132 (нем.)]

Диэтилуксусную к-ту переводят в амид, который кристаллизуют из C_6H_6, затем гидролизуют щелочью и подкисляют. Б. Дяткин

2088 П. Производство пентадекандионовой кислоты. Лемьё (Production of pentadecandioic acid. Lemieux Raymond U.) [National Research Council]. Пат. США 2717266, 6.09.55.

Пентадекандионовую к-ту (I), ее эфиры и соли получают, обрабатывая эфир 15, 16-диоксигексадекановой к-ты, растворенный в CH_3COOH, окислителем (Pb-тетраацетат, PbO_2 Na-висмутат). Получаемый альдегид обрабатывают щел. р-ром H_2O_2; образуется I.

В. Красева

2089 П. Способ получения полигликолевых эфиров карбоновых кислот (Polyglycol esters of homocyclic organic carboxylic acids and process of making some) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 728644, 20.04.55

Полиэтиленгликолевые эфиры коричной к-ты получают этерификацией к-ты простым эфиром ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_n CH_2CH_2OH$, где n=4—50, R — H или углеводородный остаток, содержащий 4—6 атомов С. Хлорангидрид коричной к-ты этерифицируют метиловым эфиром полигликоля с мол. в. ~350. Патентуется продукт с мол. в. ~ 480. В. Красева

2090 П. Способ получения глюкогептоновой кислоты и ее производных (Procédé de fabrication de l'acide glucoheptonique et de ses dérivés) [Lab. Clevenot]. Франц. пат. 1074939, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6850 (нем.)]

Глюкогептоновую к-ту получают р-цией ее Ca-соли со щавелевой к-той. Р-р свободной к-ты обесцвечивают активированным углем и фильтруют. В. Уфимцев

2091 П. Галоидсодержащие производные дикарбоновых кислот. Хараш (Halogen containing derivatives of dicarboxylic acids. Kharasch Morris S.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 519550, 13.12.55

1,1,1-трихлор-5-бром-2,3-дикарбалкоксиалканы (I) замещ. I и продукты их дегидробромирования получают нагреванием 1,1,1-трихлор-3-бром-2,3-дикарбалкоксипропана и олефина, имеющего концевую двойную связь в присутствии пероксидного катализатора полимеризации. В. Красева

2092 П. Способ получения N,N'-дигалоидамидов дикарбоновых кислот (Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuredihalogenamiden) [Thüringische Zellwolle A.-G., Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 909455; 22.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3486 (нем.)]

Дигалоидамиды дикарбоновых к-т, в частности алифатич., алициклич. и арилалифатич. рядов, получают,

обрабатывая диамиды дикарбоновых к-т свободным галоидом, гипогалогенитом или другими галоидирующими в-вами в присутствии соединений, связывающих галоидоводород. Р-цию проводят в водн. среде с добавкой в-ва, связывающего галоидоводород, а также в среде лед. CH_3COOH, или другой органич. к-ты, добавляя соль щел. или щел.-зем. металла и этой к-ты. 1 моль диамида пимелиновой к-ты смешивают с 4 *г-атомами* Br_2. Реакционный сосуд помещают в охладительную смесь и прибавляют требуемое кол-во щелочи в виде р-ра соды. Перемешивают в течение короткого времени и отделяют димонобромамид пимелиновой к-ты от р-ра неорганич. соли. Аналогично получают дибромамид адипиновой к-ты, в виде желтых игл, т. разл. 138°; дихлорамид адипиновой к-ты, т. разл. 155°.
В. Красева

2093 П. Синтез аминокислот. С н а й д е р (Synthesis of amino acids. S n y d e r H a r o l d R.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 517624, 18.10.55

α-Оксимино-γ-бутиролактон получают р-цией ацетобутиролактона с этилнитритом в присутствии небольшого кол-ва минер. к-ты (напр., HCl) в инертном р-рителе (напр., CH_3OH) при пониженной температуре.
В. Красева

2094 П. Производство саркозина. К а в е р л и (Manufacture of sarcosine. C a v e r l y W a l d o R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2720540, 11.10.55

Усовершенствование способа получения саркозина р-цией цианида щел. металла с CH_2O, последующей р-цией с CH_3NH_2 и гидролизом нитрила, заключается в проведении всех стадий процесса в присутствии окислителя: гипохлоритов щел. или щел.-зем. металлов нитритов, перекисей, перборатов щел. металлов или H_2O_2. Конц-ия окислителя должна быть по крайней мере достаточна для того, чтобы реакционная масса давала положительную пробу с иодкрахмальной бумагой.
С. Бонгард

2095 П. Способ получения *dl*-лизина (Procédé de synthése de la *dl*-lysine) [L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude]. Франц. пат. 1093998, 11.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 5, 970 (франц.)]

1,4-дигалоидбутан конденсируют с Na-ацетамидомалоновым эфиром. Получают δ-галоидбутилацетамидомалоновый эфир, который декарбоксилируют действием HCl, бензоилируют, не выделяя хлоргидрата образующейся в качестве промежуточного продукта γ-амино-ε-галоидкапроновой к-ты. Полученное бензоильное производное обрабатывают аммиаком для получения $HOOCCH(NHCOC_6H_5)(CH_2)_3CH_2NH_2$.
В. Красева

2096 П. Усовершенствованный способ производства ω-аминононановой кислоты (Procédé perfectionné de fabrication de l'acide oméga-amino-nonaique) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1093821, 10.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 5, 985 (франц.)]

Ненасыщенную к-ту общей ф-лы $RCH{=}CH(CH_2)_7\cdot COOH$, где R — одновалентный радикал, превращают в соответствующий нитрил, который затем окисляют O_3 при одновременной или последующей обработке водой. Получают $NC(CH_2)_7COOH$ и одновременно побочный продукт ф-лы RCOOH. Мононитрил восстанавливают в присутствии катализатора гидрирования до ω-аминононановой кислоты.
В. Красева

2097 П. Способ производства ω-аминононановой кислоты (Procédé de fabrication d'acide omega-aminononanoique) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1093822, 10.05.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 985 (франц.)]

Ненасыщенную к-ту общей ф-лы $RCH{=}CH(CH_2)_7\cdot COOH$, где R — одновалентная группа, окисляют до альдегида ф-лы RCHO и $HCO(CH_2)_7COOH$. Полученную альдегидокислоту превращают в ω-аминононановую к-ту.
В. Красева

2098 П. Способ очистки глутаминовой кислоты (Procédé de purification de l'acide glutamique) [Fond d'Equipement de l'hygiène Publique]. Франц. пат. 1095845, 7.06.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 971 (франц.)]

Раствор продажной глутаминовой к-ты (I) пропускают при нагревании через колонну с катионообменным в-вом, которое удерживает I, а лактам остается в р-ре. I или ее соли выделяют из колонны пропусканием водн. р-ра NaOH, $Ba(OH)_2$ или р-ра к-ты.
В. Красева

2099 П. Ангидриды аминокислот (Amino acid anhydrides) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 717045, 20.10.54

N-карбоксиангидриды аминокислот общей ф-лы $H_2NRCOOH$ (R — 2-валентный алкил, у которого обе валентные связи соединены с одним и тем же атомом C), общей ф-лы $R'CH(NH_2)COOH$ (R′ — остаток алифатич. насыщ. тиауглеводорода или бензил), общей ф-лы $HOOCCH(NH_2)-(C_mH_{2m})-NH_2$ ($m = 1$—10) или общей ф-лы $HOOCCH(NH_2)(C_mH_{2m})R''(OH)_n$ (R″ — незамещ. или замещ. арил; $m = 1$—10; $n = 1$—3) получают обработкой аминокислот или их производных, у которых окси- или аминогруппы, кроме находящихся в α-положении, первоначально защищены, SO_2 и последующей обработкой полученного продукта фосгеном, после чего их подвергают дополнительной обработке для превращения в свободные ангидриды. В качестве исходных аминокислот применяют глицин, аланин, валин, норвалин, лейцин, норлейцин, изолейцин, фенилаланин, метионин, лизин и орнитин, у которых ацилируют аминогруппы, кроме находящихся в α-положении, а также этерифицированные к-ты общей ф-лы $HOOCCH(NH_2)CH_2-$ — $[-C_6H_2$-*м*, *м*′-$(X)_2$-*n*-$(O-)]_pH$ (X = H, J или OH; $p = 1$ или 2), напр. тирозин, 3,5-дииодтирозин, тироксин или 3,4-диоксифенилаланин с этерифицированными оксигруппами. Р-цию проводят в отсутствие воды в органич. р-рителях (лед. CH_3COCH, $CH_3COC_2H_5$, ацетон, C_6H_6 или толуол). Эти р-рители применяют для растворения конечного продукта, но не для растворения исходных или промежуточных в-в, конечный продукт выделяют прибавлением жидкости, не растворяющей его напр. петр. эфира, гексана и тетрахлорэтана. Обработку SO_2 проводят при 10—25° (лучше при 15—20°), а фосгеном—при 15—60° (лучше при 25—45°). Ацилирование или этерификацию, после предварительной обработки соответствующего исходного амина растворимой Cu-солью или $CuCO_3$ для образования Cu-комплекса с аминогруппами, кроме находящихся в α-положении, проводят с хлорангидридами к-т или алкил- или аралкилхлорформиатами, после чего этерифицированный комплекс разлагают путем осаждения Cu в нерастворимой форме, напр., в виде CuS. Особенно удобными реагентами этерификации являются CH_3COCl, метил- или бензилхлорформиаты. Приведены примеры получения N-карбоксиангидридов в среде $CH_3CCC_2H_5$ из глицина, валина, *l*-лейцина, аланина, тирозина (после превращения их в O-карбобензоксипроизводные), метионина и *l*-лизина (после превращения в ε-N-карбобензоксипроизводное).
В. Уфимцев

2100 П. Новые производные уретанов гликолей. Д е с с е н ь (Nouveau dérivés des uréthanes glycoliques et leurs applications. D e s s e i g n e G.) [Etat Français]. Франц. пат. 1094959, 25.05.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5. 974 (франц.)]

Уретаны гликолей обрабатывают конц. HNO_3, смесью HNO_3 и H_2SO_4 или смесью HNO_3 и CH_3COOH.
В. Красева

2101 П. Способ производства уретанов гликолей (Procédé de fabrication d'uréthanes dérivées des gly-

cols) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1096204 (D. D.), 16.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 971 (франц.)]

Циклические карбонаты гликолей вводят в р-цию в-вами, содержащими одну или несколько NH-групп, в которых обе связи соединены с атомами H и (или) C. Указанным способом из циклич. карбоната пропиленгликоля получают уретан пропиленгликоля. В. Красева

2102 П. Производство амидов или замещенных амидов из аминокислот или пептидов. Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт (Production of amides or substituted amides from aminoacids or peptides. Boehringer A., Boehringer E., Liebrecht I., Liebrecht J.) [Boehringer Sohn, C. H.]. Англ. пат. 699678, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 391 (англ.)]

Видоизменение англ. пат. 693524 (РЖХим, 1955, 30068) заключается в том, что в качестве исходных в-в вместо ангидридов аминокислот применяют ацилмеркаптаны, получаемые р-цией арил- или алкилтиолов со смешанными ангидридами аминокислоты и соответствующей карбоновой к-ты. 1 *г* S-фенилового эфира карбобензилокситиоглицина $C_6H_5CH_2OCONHCH_2COSC_6H_5$ кипятят 5 мин. с 5 *мл.* конц. водн. NH_3, после чего отгоняют под вакуумом NH_3 и образовавшийся C_6H_5SH, а остаточный р-р охлаждают; выделяется 0,5 *г* $C_6H_5CH_2OCONHCH_2CONH_2$. Я. Кантор

2103 П. Способ получения β,β′,β′′-нитрило-*трис*-пропионамида. Милинойс, Свифт (Method of preparing β, β′, β′′-nitrilotrispropionamide. Milinois Jerry P., Swift Abbott M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517999, 1.14.55

Примерно эквивалентные кол-ва акриламида и NH_3 вводят в р-цию в водн. среде (напр., водн. р-ре NH_3) при 0—50° (10—30°). В. Красева

2104 П. Способ получения аммонийных производных полинитроспиртов. Шенк, Веттерхольм (Process for producing ammonia derivatives of polynitroalcohols. Schenck Friedrich R., Wetterholm Gustav A.) [Nitroglycerin Aktiebolaget]. Канад. пат. 519016, 29.11.55

Аммонийные производные полинитроспиртов, в частности тринитроэтанола, динитроэтанола и динитропропандиола, получают р-цией соответствующего полинитроспирта с аммиаком или его производными. В. Красева

2105 П. Способ производства α,ω-диаминов (Procédé pour la fabrication de α,ω-diamines) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1079714, 02.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 107 (франц.)]

Эфиронитрилы обрабатывают при повышенных т-ре и давлении H_2 и NH_3 (или, взамен NH_3, первичными или вторичными аминами) в присутствии катализатора гидрирования и небольших кол-в воды или спиртов. Я. Кантор

2106 П. Способ получения синильной кислоты. Диксон, Лонгфилд (Cyanogen production. Dixon James K., Longfield James. E.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2730430, 10.01.56

Смесь 1 моля H_2 и >2 молей (2—4 моля) ClCN в паровой фазе подвергают р-ции при т-ре > 400° (650—950°) в течение 0,5—60 сек. (1—20 сек.) и выделяют полученный HCN. В частности, запатентовано проведение процесса с применением 1 моля H_2 и 3 молей ClCN при 950° в течение 2 сек. 1 моль H_2 и 3 моля ClCN в кварцевой трубке нагревают 20 сек. при 850°, выходящий газ быстро охлаждают до 20° и пропускают через промывную башню, орошаемую водой, и получают HCN, выход 95%. Аналогично при нагревании до 950° в течение 2 сек. получают HCN, выход 97%, а при заполнении трубки кварцевой насадкой, при 950° и сокращении длительности нагревания до 1 сек., выход увеличивается до 98%. Приведены еще 3 примера применения способа с выходами 35—84%. В. Уфимцев

2107 П. Производство акрилонитрила (Production of acrylonitrile) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 730425, 25.05.55

Катализаторы для произ-ва акрилонитрила из HCN и смеси газов, содержащей C_2H_2 и CO, представляют собой р-ры Cu^+-соли, содержащие соли редкоземельных металлов и, желательно, NH_4-соли и (или) соли щел. металлов и сильных минер. к-т. Подходящим р-рителем для катализаторов являются, напр. вода, гликоли, формамид или ацетамид. Применяют водн. р-р Cu_2Cl_2, NH_4Cl, NaCl, HCl, и $CeCl_3$ или водн. р-р Cu_2Cl_2, $La(COOCH_3)_3$, NH_4Cl, NaCl и HCl. В. Красева

2108 П. Способ получения акрилонитрила присоединением цианистого водорода к ацетилену в присутствии кислого водного раствора медной соли как катализатора. Гёрг, Гроб (Förfarande för framställning av akrylsyranitril genom addition av blåsyra vid acetylen i närvaro av en vattenhaltig, sur kuprosaltkatalysator. Goerg A., Grob A.) [Ciba A.-G.] Швед. пат. 148399, 11.01.55

Смесь газов, содержащую ~ 0,3—5 об.% HCN и 2—12 об.% C_2H_2, вводят в контакт с р-ром Cu^+-соли при т-ре < 60°, т. е. в таких условиях, при которых образование акрилонитрила не идет со значительной скоростью. Прочие условия должны быть таковы, чтобы HCN абсорбировалась катализатором. После этого C_2H_2 вводят в р-цию с абсорбированным HCN. Приведена схема процесса. Б. Фабричный

2109 П. Способ получения неароматических сульфамидов. Балле, Шильд, Рёйтер (Verfahren zur Herstellung nichtaromatischer Sulfamide. Balle Gerhard, Schild Heinz, Reuter Martin) [Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 900093, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3484—3485 (нем.)

Способ получения неароматич. сульфамидов р-цией неароматич. сульфохлоридов с NH_3, первичным или вторичным амином заключающийся в том, что реакционную смесь для удаления присутствующих углеводородов экстрагируют низкомолекулярным одноатомным водн. спиртом или смесью таких спиртов. Смесь сульфохлоридов и непрореагировавших углеводородов (54%), полученную р-цией парафиновых углеводородов (т. кип. 230—320°) с Cl_2 и SO_2, согласно герм. пат. 715747 обрабатывают при —10° в среде CCl_4. После отделения NH_4Cl и отгонки CCl_4 экстрагированием 95%-ным водн. CH_3OH получают 95—97%-ные акилсульфамиды. В. Красева

2110 П. Способ получения аминоалкилсульфокислот. Хельбергер, Манекке (Verfahren zur Herstellung von Aminoalkylsulfonsäuren. Helberger Johann Heinrich, Manecke Georg) [Böhme Fettchemie G. m. b. H]. Пат. ФРГ 940834, 29.03.56

Аминоалкилсульфокислоты, в частности замещенные в аминогруппе, получают р-цией алифатич. сультонов с NH_3 или с замещ. органич. основаниями (первичными, вторичными и третичными аминами, диаминами, пиридином, пиперидином) в отсутствие воды. 13,6 ч. сультона, полученного согласно пат. 887341 (бутансультон) (РЖХим, 1955, 56496), смешивают с 9,3 ч. анилина. После слабого нагревания начинается экзотермич. р-ция и т-ра повышается до 100°. Получают твердый, стекловидный, хрупкий продукт, легко растворимый в воде и перекристаллизовывающийся из спирта. 13,6 ч. бутансультона смешивают с 10 ч. пиридина и нагревают. Происходит быстрая экзотермич. р-ция и вскоре реакционная смесь затвердевает. В-во перекристаллизовывают из спирта, в котором оно трудно растворимо.

Продукты могут найти применение как лекарственные, дезинфицирующие, моющие и вспомогательные текстильные в-ва, как исходные или промежуточные в-ва, напр., для красителей. В. Красева

2111 П. Способ получения алкильных эфиров ацилоксиакриловой кислоты. Бабсон (Method for preparing alkyl acyloxy acrylates. Babson Robert D.) [Merck & Co., Inc]. Канад. пат. 517622, 18.10.55

Алкильный эфир энолята формилуксусной к-ты, напр. $HC(ONa)=CHCOOC_2H_5$, вводят в р-цию с галоидангидридом алифатич. карбоновой к-ты, напр. CH_3COCl, в среде диалкильного эфира, напр. $C_2H_5OC_2H_5$, нейтрализуют реакционную смесь до pH~7 водн. $NaHCO_3$ и выделяют алкильный эфир β-ацилоксиакриловой кислоты. В. Красева

2112 П. Способ получения α-уреидо-γ-бутиролактона. Ота (α-ウレイドー-γ-ブチロラクトンの製造方法・大田正樹), 三菱化成工業株式會社, [Мицубиси-касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 4918, 9.08.54

α-Уреидо-γ-бутиролактон (I) получают р-цией водн. р-ра хлоргидрата α-амино-γ-бутиролактона с цианатами щел. металлов в нейтр. среде. К р-ру 3 ч. хлоргидрата α-амино-γ-бутиролактона в 10 ч. воды приливают р-р 2 ч. NaCNO в 30 ч. воды, нейтрализуют разб. HCl и нагревают 2 часа при 60°. Полученную смесь упаривают досуха в вакууме, осадок экстрагируют 20 ч. горячего спирта. При охлаждении спирт. р-ра выпадает 3 ч. I, иглы, т. пл. 152°. В. Уфимцев

2113 П. Способ получения N-ацетоацетильных производных аминосоединений. Шенкель, Эберли (Verfahren zur Herstellung von N-Acetoacetyl-derivaten von Aminoverbindungen. Schenkel Hans, Aeberli Max) [Durand & Huguenin A.-G.]. Пат. ФРГ 926130, 7.04.55

Способ состоит в обработке р-ра или суспензии первичного или вторичного ароматич. или алифатич.-ароматич. амина, или гетероциклич. амина со вторичным атомом N в гетероцикле, в среде 90—100%-ной CH_3COOH дикетеном при 40—80°, в частности при 60—70°. Способ дает более высокие выхода, чем обычные способы получения указанных соединений, и особенно применим к аминосоединениям, которые по обычным способам вовсе не реагируют с дикетеном или дают очень низкие выходы, в частности к 1- и 2-аминоантрахинонам, 1-амино-4 (5)-бензоил- и 1-амино-4-фениламиноантрахинонам, 2-амино-1(3)-хлорантрахинонам, 1,4-и 1,5-диаминоантрахинонам, бензидиннафтохинонам, 1-аминобензол-4-сульфоморфолиду, -4-сульфо-*n*-фениланилиду, -4-сульфодиметиламиду и -4-сульфотиазолил-(2')-амиду, 4-аминодифенилсульфону, дифениламину, 4-бензоиламинодифениламину, N-1- и N-2-нафтил-N-фениламинам и карбазолу. В некоторых случаях целесообразно по завершении р-ции выдерживать реакционную смесь некоторое время при т-ре>80°. К суспензии 22,3 ч. 1-аминоантрахинона в 200 ч. лед. CH_3COOH прибавляют по каплям (при перемешивании) 3 часа при 65—70° 17 ч. дикетена, затем перемешивают при той же т-ре 3 часа и после остывания выделяют желтые кристаллы 1-ацетоацетиламиноантрахинона; выход 90%, т. пл. 163—165°, нерастворим в воде, растворим в лед. CH_3COOH и C_5H_5N. Описано также получение 2-ацетоацетиламиноантрахинона (т. пл. 156—158°) и его 1- и 3-хлорпроизводных (т. пл. 181—183° и 195—198° соответственно), ди-(ацетоацетил)-1,5-диаминоантрахинона (т. пл. 181°), 1-ацетоацетиламино-5-бензоиламиноантрахинона (т. пл. 198°), 1-ацетоацетиламинобензол-4-сульфоморфолида (т. пл. 142—144°), ацетоацетилдифениламина (т. пл. 81,5—82,5°), ацетоацетил-4-бензоиламинодифениламина (т. пл. 136—140°), ацетоацетилкарбазола (т. пл. 118—120°), 1-ацетоацетиламинобензол - 4- сульфотиазолил - (2') - амида (т. пл. 184—185°) и ацетоацетилнафтсультама (т. пл. 118—119°). Я. Кантор

2114 П. 2,3-Алкилзамещенные глицидамиды. Шелтон, Уилер (2,3-Alkyl substituted glycidamides. Shelton Robert S., Wheeler Keith W.) [The Wm. S. Merrell Co.]. Канад. пат. 511233, 22.03.55

2,3-Алкилзамещенные глицидамиды (алкил содержит 1—3 атома С) получают окислением мононадфталевой к-той ненасыщ. алифатич. амидов общей ф-лы $R'CH=CRCONH_2$ (R и R'— C_{1-3}-алкил) в сухом органич. р-рителе. 2-Этил-3-пропилглицидамид получают окислением 2-этил-2-гексенамида и 2-пропил-3-этилглицидамидокислением 2-пропил-2-пентенамида. В. Уфимцев

2115 П. Способ получения четвертичных солей аминоалкильных эфиров хлормуравьиной кислоты. Шлак (Verfahren zur Herstellung quaternärer Salze von Chlorameisensäureaminoalkylestern. Schlack Paul) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 893794, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3802 (нем.)]

Указанные соли образуются при р-ции оксиалкил- или меркаптоалкиламмониевых оснований с $COCl_2$. 6-пиперидиногексанол-1 (из пиперидина и 6-хлорциклогексанола-1) превращают в четвертичную соль действием метилового эфира бутансульфокислоты и обрабатывают при охлаждении 2 молями $COCl_2$. Получают вязкое масло, дающее уретан со спирт. р-ром NH_3. Аналогично получают соль из N-метил-ди-(ε-оксиамил)-амина, густое масло. В-ва являются полупродуктами. Б. Дяткин

2116 П. Способ получения иминоэфиров хлормуравьиной кислоты. Хехельхаммер (Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureiminoestern. Hechelhammer Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 940588, 22.03.56

Иминоэфиры хлормуравьиной к-ты, общей ф-лы $R'C(=NR'')OCOCl$, где R' и R'' — алифатич. или ароматич. остатки или же R' вместе с R'' может образовывать алифатич. остаток, получают, действуя $COCl_2$ на продукты взаимодействия с к-тами N-замещ. амидов моно- или дикарбоновых к-т. Для р-ции пригодны N-метил-, N-этил-, N-пропил-, N-бутилацетамид или соответствующие замещ. амиды пропионовой или масляной к-т, N,N'-диметил-, N,N'-диэтил-, N,N'-дипропил-, N,N'-дибутиламид янтарной к-ты и соответствующие замещ. амиды адипиновой к-ты, N-метил-, N-этил-, N-пропил, N-бутилбензамид и их гомологи и продукты замещения. Особенно пригодны циклич. амиды, напр. γ-пирролидон и δ-пиперидон и ε-капролактам (I). Из числа к-т могут применяться, напр. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, C_2H_5COOH или C_3H_7COOH. Р-цию проводят при т-ре ~20° в присутствии р-рителей [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, $CHCl_3$, эфир, HCOOH или CH_3COOH]. 115 вес. ч. N-бутилацетамида растворяют в 400 объемн. ч. C_6H_6. В р-р пропускают HCl до насыщения, затем вводят 130 вес. ч. $COCl_2$ и оставляют на 10 час. Избыток $COCl_2$ и р-ритель удаляют продуванием сухого воздуха. Остаток (бесцветное вязкое масло) является хлоргидратом эфира N-бутилацетамида и хлормуравьиной к-ты, выход 95%. 113 вес. ч. I растворяют в 500 объемн. ч. C_6H_6, р-р насыщают при перемешивании сухим HCl, при этом выпадает хлоргидрат I. При перемешивании вводят 110 вес. ч. $COCl_2$, при этом осадок растворяется. После удаления избытка $COCl_2$ и р-рителя получают хлоргидрат эфира хлормуравьиной к-ты и капролактима (вязкое масло, кристаллизующееся при охлаждении, выход 99%,

т. пл. 25°). Продукты являются ценными промежуточными в-вами, напр. для получения пластификаторов, пластич. масс и средств для борьбы с вредителями.
В. Красева

2117 П. **Приготовление N-карбоангидридов α-аминокислот. Мак-Дональд** (Preparation of N-carboanhydrides of alpha-amino acids. Mac Donald Robert N.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 515014, 26.07.55

Метод получения N-карбоангидридов первичных α-аминокислот, имеющих 2—11 атомов C, заключающийся в р-ции $COCl_2$ с указанными выше к-тами, а также их солями (щел., щел.-зем. или хлоргидратами) в безводн. условиях при $-70 + 100°$. Г. Швехгеймер

2118 П. **Получение гидантоина метионина. Холланд** (Preparation of methionine hydantoin. Holland David Oliver) [Beecham Research Labs., Ltd]. Пат. США 2717252, 6.09.55

Гидантоин метионина получают р-цией CO_2 с метиониннитрилом в присутствии амина, более щелочного, чем последний. В. Красева

2119 П. **Способ получения метилтрихлорсилана** (Process for the manufacture of methyltrichlorosilane) [Midland Silicones, Ltd]. Англ. пат. 735610, 24.08.55

Три- и тетрахлорсиланы получают как побочные продукты при произ-ве метилтрихлорсилана, обрабатывая Si, преимущественно в тонкораздробленном состоянии, смесью парафинов (до 7 атомов C) и HCl при 600—1000°, используя $\geqslant 1$ моля парафина на 1 моль HCl. Процесс можно проводить непрерывно или периодически. В. Красева

2120 П. **Способ получения диметилсиландиола. Кантор** (Methods for preparing dimethyl silanediol. Kantor Simon W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2717258, 6.09.55

Диметилсиландиол (I) получают нагреванием смеси диметилдиалкоксисилана и воды, не содержащей следов к-ты и щелочи. Кол-во воды в смеси должно быть больше кол-ва, необходимого для полного гидролиза диметилдиалкоксисилана до I. Смесь нагревают и выделяют I. В. Красева

2121 П. **Способ получения триэфиров фосфорной кислоты. Бретшнейдер** (Förfarande för framställning av tertiära fosforsyraestrar. Bretschneider H.) [Metallgeslllschaft A.-G.]. Швед. пат. 147224, 12.10.54

Триэфиры фосфорной к-ты, содержащие остатки неполных сложных эфиров многоатомных спиртов с карбоновыми к-тами, получают дальнейшей этерификацией триэфиров фосфорной к-ты, содержащих остатки неполностью этерифицированных многоатомных спиртов (в особенности имеющих простые эфирные группы). Этерификацию производят одной или несколькими карбоновыми к-тами, их смесями или ангидридами.
Б. Фабричный

2122 П. **Моноамиды моноэфиров тригалоидметанфосфоновых кислот. Ван-Уинкл, Белл, Моррис** (Monoamides of trihalomethanephosphonic acid monoesters. Van Winkle John L., Bell Edward R., Morris Rupert C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2712029, 28.06.55

Способ получения моноамидов, в частности, алкиламидов моноэфиров тригалоидметанфосфоновых к-т, основанный на взаимодействии амида, в частности, алкиламида алифатич. диэфира фосфористой к-ты с CX_4, где X — галоид. Напр., при взаимодействии P-аминофосфолана с CX_4 получается амид винилового эфира тригалоидметанфосфоновой к-ты. Л. Беленький

2123 П. **Способ приготовления сплава натрия со свинцом (для получения тетраалкилсвинца). Шапиро** (Method for preparation of leadsodium alloys. Shapiro Hymin) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2717206, 6.09.55

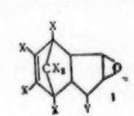
Pb в тонкораздробленном состоянии, преимущественно остатки Pb после получения тетраалкилсвинца, превращают в Pb — Na-сплав, смешивая Na-гидрид (11,6 вес. ч.) с тонкораздробленным Pb (100 вес. ч.) и нагревая смесь при $\sim 250—400°$ в течение достаточного времени. В. Красева

2124 П. **Способ разложения гидроперекиси 1-алкилциклогексила. Раст, Белл** (Process for decomposing 1-alkylcyclohexyl hydroperoxides. Rust Frederick F., Bell Edward R.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2717264, 6.09.55

Формиаты кетоспиртов получают, обрабатывая HCOOH гидроперекись 1-алкилциклогексила общей ф-лы $CH_2CR_2CR_2CR_2CH_2C(R')OOH$, где R′— низший алкил, R — атомы H или низшие алкилы. В. Красева

2125 П. **Галоидированные окиси дициклопентадиена** (Halogenated dicyclopentadiene epoxides) [Arvey Corp.]. Англ. пат. 714869, 1.09.54

1,4,5,6,7,8,8-гептагалоид-2,3-эпокси-4,7-метано-3a,4,7,7a-тетрагидроинданы общей ф-лы (I), где X — Cl или Br, Y — F, Cl или Br, получают из 1-галоидзамещ. продукта присоединения гексагалоидциклопентадиена к циклопентадиену по Дильсу-Альдеру действием гипогалоидной к-ты (лучше всего внося алкилгипогалогенид в присутствии органич. к-ты) и образующийся 2,3-галоидгидрин дегидрогалоидируют, напр., с помощью NaOH.



1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-метано-3a,4,7,7a-тетрагидроинден (II) обрабатывают *трет*-бутилгипохлоритом в CH_3COOH и на полученный ацетат хлоргидрина действуют HCl в CH_3OH, что приводит к образованию хлоргидрина, который с NaOH дает I, (X = Y = Cl). Этот же продукт получают, если исходным является 1-бром-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-метано-3a,4,7,7a-тетрагидроинден (III), благодаря преимущественному отщеплению HBr (III образуется при бромировании продукта присоединения гексахлорциклопентадиена к циклопентадиену в присутствии органич. перекиси). I, где X — Cl, а Y — F, получают, если исходят из 1-фтор-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-метано-3a,4,7,7a-тетрагидроиндена, который образуется при нагревании III с HgF_2 в гексане. Действием *трет*-бутилгипобромита на II и указанной выше обработкой получают I, где X — Cl, Y — Br. И. Шалавина

2126 П. **4b-метилдодекагидрофенантрены и их получение. Арт, Пус, Сарет**т (4b-methyl dodecahydrophenanthrenes and preparation thereof. Arth Glen E., Poos George I., Sarett Lewis H.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2722532, 1.11.55

Метод получения в-ва ф-лы (I), заключающийся в р-ции 4b-метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4a,4в,5,6,7,8,10,1 а-додекагидрофенантрендиола-1,4 с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии C_5H_5N, окислении пиридинового р-ра полученного ацетилированного продукта $C_5H_5N \cdot CrO_3$, гидролизе образовавшегося 1,4-диол-1-ацетата с помощью K_2CO_3, окислении продукта гидролиза $C_5H_5N \cdot CrO_3$ в C_5H_5N и гидролизе продукта окисления при нагревании с кислотой. Г. Швехгеймер

2127 П. **Способ получения полиенальдегидов. Ислер, Монтавон, Рюэгг, Целлер** (Förfarande för framställning ev en polyenaldehyd. Isler O., Montavon M., Rüegg, R., Zeller P.) (F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швед. пат. 151207, 151208, 151210, 23.08.55

6-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-4-метилгекса-

диен-2,4-аль-1 превращают в ацеталь, который конденсируют с пропениловым эфиром в присутствии кислого агента. Образовавшийся 8-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-2,6-диметилоктадиен-4,6 - эфир- 3 - ацеталь - 1 превращают в 8-(2',6', 6'-триметилциклогексен-1-ил) 2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 обработкой к-той, причем происходят гидролиз и образование двойной связи за счет отщепления спирта из положений 2,3 (пат. 151207). 4-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-2-метилбутен-2-аль-1 превращают в ацеталь, который конденсируют с виниловым эфиром и затем с пропениловым эфиром в присутствии кислого агента конденсации в 8-(2',6',6',-триметилциклогексен-1-ил)-2,6-диметилоктен-6-диэфир-3,5-ацеталь-1, который обработкой к-той превращают в 8-(2',6',6'-триметилциклогексен-1-ил)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 (пат. 151208). 4-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)- 2 - метилбутен-2-аль-1 конденсируют с эфиром галоидуксусной к-ты, дегидратируют полученный продукт конденсации, восстанавливают в нем сложноэфирную группу, обрабатывают образовавшийся 6-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-4-метилгексадиен-2,4-ол-1 окислителем и конденсируют полученный альдегид с эфиром α-галоидпропионовой к-ты. Образовавшийся продукт конденсации дегидратируют и восстанавливают его сложноэфирную группу; полученный 8-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил) - 2.6 - диметилоктатриен-2,4,6 - ол-1 окисляют в 8-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'- ил)-2, 6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 (пат. 151210).

Б. Фабричный

2128 П. Эфир тетрагидробензилового спирта и тетрагидробензойной кислоты и пимелиновая кислота. Хокинс, Стерн (Manufacture of tetrahydrobenzyl tetrahydrobenzoate and pimelic acid therefrom. Hawkins E. G. E., Stern E. S.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 713639, 18.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 2969 (нем.)]

Патентуется получение Δ^3-тетрагидробензойной к-ты (I), солей I, Δ^3-тетрагидробензилового спирта (II) и пимелиновой к-ты. Δ^3-Тетрагидробензальдегид самоконденсируется в присутствии алкоголятов Al или Mg при 0—110°, предпочтительно в р-рителе, до Δ^3-тетрагидробензилового эфира Δ^3-тетрагидробензойной к-ты (выход 96%). Последний гидролизуют щелочью до I и II. Окислением в водн.щелочах при 250—400° I превращают в пимелиновую к-ту, выход 92,6%. Окислением при 292—294° в присутствии Cu-хромита II превращают в Δ^3-тетрагидробензиловый альдегид, выход 40%.

Б. Дяткин

2129 П. Способ производства *о*-карбоксигидрокоричной кислоты. Редзицкий, Балачану (Procédé de fabrication de l'acide orthocarboxyhydrocinnamique. Radzitzky Pierre de, Balaceanu Jean C.) [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1096419, 21.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 970 (франц.)]

Тетралон или неочищ. продукты окисления тетралина окисляют HNO_3.

В. Красева

2130 П. Отделение *м*-ксилола от его изомеров (Werkwijze voor het afscheiden van meta-xyleen uit een metaxyleen en één of meer isomeren daarvan bevattend mengsel) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 75455, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6590 (англ.)]

Смесь ксилолов, содержащую *м*- и *п*-изомеры, обрабатывают BF_3 в присутствии жидкой HF таким образом, чтобы образовывались 2 слоя. Нижний слой содержит комплекс BF_3 с большей частью *м*-ксилола. Предпочтительное молярное соотношение р-рителя ($HF + BF_3$) 5—10 молей на 1 моль ксилола, молярное соотношение BF_3 к *м*-ксилолу 1 : 1 или менее, напр. 1 : 2. 11,8 моля ксилольной фракции нефти смешивают в закрытом сосуде с 82,3 моля HF, при 0° прибавляют BF_3 (до 5,9 моля), смесь перемешивают 10 мин. Углеводороды выделяют раздельной перегонкой обоих образующихся слоев. Верхний слой содержит (в %) 9,5 *м*-ксилола, 15,7 *п*-ксилола и 45,7 этилбензола, нижний слой содержит, соответственно, 32,8, 4,2 и 16%.

В. Красева

2131 П. Способ получения чистого *п*-диизопропилбензола, пригодного для получения чистой терефталевой кислоты. Ландо, Эгберт, Заффер (Procédé de préparation de paradiisopropylbenzene très pur en vue de l'obtention d'acide téréphtalique à grande pureté. Landau Ralph, Egbert Robert B., Saffer Alfred) (Chempatents Inc.) Франц. пат. 1088332, 7.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 558 (франц.)]

C_6H_6 вводят в р-цию с пропиленом в присутствии кислого катализатора так, чтобы получить реакционную смесь, содержащую изомерные диизопропилбензолы, моноизопропилбензол и высшие полиизопропилбензолы. Изомерные диизопропилбензолы отделяют, затем выделяют из последней фракции очень чистый *п*-изопропилбензол.

В. Красева

2132 П. Экстракция ароматических соединений, содержащих галоид в боковой цепи, фурфуролом. Шеффер (Extraction of aromatics containing side chain halogen with furfural. Schaeffer Benjamin B.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 515906, 23.08.55

Метод экстракции жирноароматич. соединений (I), имеющих галоид в боковой цепи, из смеси, содержащей I, имеющих двойную связь в боковой цепи, состоит в сбработке смеси фурфуролом или его алкильными производными в присутствии водорастворимых спиртов низкого мол. веса с последующим расслоением действием воды. Водн. слой содержит основную часть р-рителя и значительную часть соединения с галоидом в боковой цепи. Так, смесь хлорэтилдихлорбензола (II) и дихлорстирола обрабатывают одно- или двукратным объемом (по отношению к объему смеси) этанола и фурфурола, взятых примерно в равных кол-вах; после добавления воды образуется водн. слой, содержащий главное кол-во р-рителя и II. Аналогично проводят разделение $ClCH_2CH_2C_6H_4$ и $C_6H_5CH{=}CH_2$.

Г. Швехгеймер

2133 П. Способ получения органических галоидсодержащих соединений (Verfahren zur Herstellung von organischen Halogenverbindungen) [May & Baker Ltd]. Пат. ФРГ 918209, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6834—6835 (нем.)]

Соединения общей ф-лы $R(XCH_2Y)_n$, где R — замещ. арильный остаток, X — O или S, Y — Cl или Br и n=1—3, получают, обрабатывая сульфокислоты общей ф-лы $R(XCH_2SO_3H)_n$ или их соли PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$ или PBr_5, $POBr_3$, $SOBr_2$. 2,75 *г* Na-соли 2,4-дихлорфеноксиметансульфокислоты растирают с 4,15 *г* PCl_5 до превращения массы в жидкость. Прибавлением льда разлагают $POCl_3$ и $SOCl_2$, массу экстрагируют эфиром, экстракт промывают р-ром NaOH, затем водой. После отгонки эфира получают 2,4-дихлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 53—54° (испр.). Аналогично получены: 4-метоксифеноксиметилхлорид, т. кип. 74—76°/0,08 *мм*; 2,5-дихлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 45—46°; 2,4,5-трихлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 83—84°; 2,4,6-трихлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 34—35°, т. кип. 80—90°/0,1 *мм*; 4-хлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 27,5—30°; 4-цианфеноксиметилхлорид, т. пл. 36—37°; феноксиметилхлорид, т. кип. 78°/10 *мм*; 3-метил-4-хлорфеноксиметилхлорид, т. кип. 116—118°/9 *мм*; 3,5-диметил-4-хлорфеноксиметилхлорид, т. пл. 69,5—70°; β-нафтоксиметилхлорид, т. кип. 90—110°/0,15 *мм*, т. пл. 39—41°. Из фенилен-1,4-*бис*-оксиметансульфо-

кислоты и PCl_5 получают фенилен-1,4-*бис*-оксиметилхлорид, т. кип. 91,5—94,5° (давление не указано), из Na-соли-4-метилфенилмеркаптометансульфокислоты и PCl_5— 4,6-дихлорфенилен-1,3-*бис*-тиометилхлорид, т. кип. 126—129°/15 *мм*; из Na-соли 4,6-дихлорфенилен-1,3-*бис*-меркаптометансульфоната и PCl_5— 4,6-дихлорфенилен-1,3-*бис*-тиометилхлорид, т. пл. 87,5—88,5°. Кроме того, получены 4-нитрофеноксиметилхлорид, т. пл. 35—36° и 4-хлорфенилмеркаптометилхлорид, т. кип. 147,5—148,5°/22 *мм*, т. пл. 19—21,5°. Получаемые продукты приведенной общей ф-лы, где $n = 1$, особенно содержащие в ароматич. ядре 1 атом Cl, пригодны в качестве инсектицидов. В. Красева

2134 П. Усовершенствование способа получения фенолов (Perfectionnement à la production de phénols) [The Distillers Co Ltd]. Франц. пат. 1096345, 17.06.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 971 (франц.)]

Резорцин получают разложением дигидроперекиси *м*-диизопропилбензола в среде безводн. жидкого ароматич. углеводорода, жидкого хлорированного ароматич. углеводорода или их смеси в присутствии твердого катализатора, состоящего из кислых глин с активной поверхностью (монтмориллониты, бентониты, отбельные земли и т. д.). Катализатор отделяют от реакционной смеси и регенерируют при помощи полярного органич. р-рителя. В. Красева

2135 П. Способ получения новых производных 2,2'-диокси-5,5'-диметилдифенилметана. Ламберт, Лейленд (Sätt att framställa nya derivat av 2 : 2'-dihydroxi-5,5'-dimetyldifenylmetan. Lambert A., Leyland B. N.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 149920, 10.05.55

Производные 2,2'-диокси-5,5'-диметилдифенилметана, замещ. в положении 3 третичным алкилом с 4—8 атомами C, (R') третичный атом C которого связан с бензольным ядром, а в положении 3' циклогексильной, борнильной, изоборнильной или нетретичной алкильной группой с 1—5 атомами C, (R") получают, вводя в р-цию эквимолярные кол-ва замещ. крезолов общей ф-лы (I), у одного из которых X — H, а Y — R', а у другого X = —CH_2OH- или —CH_2Cl-группа, а Y — R". Б. Фабричный

2136 П. Способ получения 2,5-дихлорфенолятов щелочных металлов (Procédé de préparation de 2.5-dichlorophénolates alcalins) [N. V. Philips' gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1094912, 25.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 5, 994 (франц.)]

Гексахлорциклогексан вводят в р-цию с гидроокисью щел. металла в присутствии CH_3OH под давлением и при 160—180°. В. Красева

2137 П. Способ производства замещенного 2-фенилиндандиона-1,3. Литван, Штолль (Substituted 2-phenyl-indan-1,3-dione and process for the production thereof Litvan Franz, Stoll Willy) [J. R. Geigy A.-G.]. Канад. пат. 517581, 18.10.55

2-(*n*-Хлорфенил)-индандион-1,3 (I) получают конденсацией фталевого ангидрида и *n*-хлорфенилуксусной к-ты в присутствии плавленого CH_3COONa и превращением образующегося *n*-хлорбензилфталида в I р-цией с алкоголятом щел. металла. В. Красева

2138 П. Способ очистки фталевой кислоты или фталевого ангидрида. Пило, Дальбек (Sätt att rena ftalsyra eller ftalsyreanhydrid. Pilo C.-W., Dahlbeck S. W.). Швед. пат. 148488, 18.01.55

Загрязненные продукты смешивают с углеводородами, преимущественно алифатич. углеводородами (напр., керосином), и нагревают до кипения; пары чистого фталевого ангидрида (I), воды и р-рителя пропускают через дистилляционную колонну и затем конденсируют в первом холодильнике при т-ре, достаточно высокой для того, чтобы получить конденсат, состоящий из I, растворенного в р-рителе, и воды. Из конденсата удаляют воду. Остаток конденсата, содержащий чистый I и р-ритель, пропускают обратно в колонну и выводят во второй холодильник, где остаток охлаждают так, чтобы чистый I выделялся из р-ра. Приведена схема аппарата. Б. Фабричный

2139 П. Способ получения диметилового эфира терефталевой кислоты. Лоц (Verfahren zur Herstellung von Terephtalsäuredimethylester. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 940825, 29.03.56

Диметиловый эфир терефталевой к-ты (I, к-та) получают окислением *n*-ксилилендихлорида (II) HNO_3 средней конц-ии, одновременно этерифицируя образующуюся I CH_3OH. Р-цию проводят при пропускании HCl-газа и в присутствии H_3PO_4, CaO или бифосфатов Na, K или Ca. Для этерификации можно использовать парообразный CH_3OH. 350 *г* II, 800 *г* 65%-ной HNO_3 и 300 *г* воды нагревают при 105° в сосуде из керамики 6 час. при перемешивании турбинной мешалкой, одновременно пропуская HCl-газ и прибавляя по каплям 2000 *г* CH_3OH; реакционную массу выдерживают еще 7 час. при 100°. При охлаждении примерно через 0,5 часа выделяется диметиловый эфир I (выход 80%) наряду с небольшим кол-вом *n*-карбометоксибензальдегида, остаток состоит из непрореагировавшей I, которую можно этерифицировать повторно. Из маточного р-ра, кроме того, можно выделить немного метилового эфира *n*-хлорметилбензойной к-ты. Т. пл. I 141° (из CH_3OH). В смесь 350 *г* II, 800 *г* 65%-ной HNO_3 и 250 *мл* воды после 3—5 час. нагревания при т-ре ~100° одновременно пропускают 6—8 час. HCl-газ и 400 *г* паров CH_3OH. При охлаждении выпадает диметиловый эфир I, который можно применять для приготовления полиэфирных синтетич. волокон. В. Красева

2140 П. Способ получения *n*-диизопропилбензола и терефталевой кислоты (Procédé de préparation du *p*-di-isopropyl benzène et de l'acide téréphtalique) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1097066, 29.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 5, 985 (франц.)]

Для непрерывного получения *n*-диизопропилбензола алкилируют C_6H_6, кумол или их смесь. Продукт алкилирования перегоняют для выделения *n*-диизопропилбензола, фракции, содержащей *о*- и *м*-диизопропилбензолы, и высококипящей фракции, содержащей изопропилбензолы с большим числом изопропильных групп. Фракцию, содержащую *о*- и *м*-изопропилбензолы, дезалкилируют с целью получения пропилена, C_6H_6 и кумола, которые возвращают на алкилирование. Терефталевую к-ту получают окислением полученного *n*-диизопропилбензола. В. Красева

2141 П. Способ получения терефталевой кислоты и бензальдегид-*о*-карбоновой кислоты. Гриль (Verfahren zur Gewinnung von Terephtalsäure und Phthalaldehydsäure aus Xylolen und deren ω-Substitutionsprodukten. Griehl Wolfgang). Пат. ГДР 9443, 29.03.55

Способ получения терефталевой к-ты (I) и бензальдегид-*о*-карбоновой к-ты (II) омылением смеси, полученной галоидированием ксилолов и ω-замещ. ксилолов, напр. хлорметилтолуола [особенно из смеси, содержащей *n*-ди-(трихлорметилбензол) (III) и *о*-трихлорметил-α,α-дихлортолуол (IV)], причем разделение продуктов производят предпочтительно фильтрованием при т-ре, лежащей выше т-ры плавления неочищ. II. Смесь 200 *г* IV и 100 *г* III, которую получают при галоидировании смеси изомерных ксилолов и их ω-замещ. продуктов и отделении кристаллизацией основного кол-ва III, нагревают до 120° в присутствии 0,4 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. При перемешивании прибавляют 58 *г* воды с такой ско-

ростью, чтобы вода успевала входить в р-цию. Во время прибавления воды (2 часа) т-ру массы поддерживают 120—140°. Полученную мутную массу фильтруют при т-ре ~100° от выпавшей I, фильтрат представляет собой II, которая после перекристаллизации из воды имеет т. пл. 97°. Выход II 96%, считая на взятый IV. Осадок, оставшийся на фильтре, промывают горячей водой или CH_3OH. Вес I 53 *г*. Вместо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ можно применять 1 *г* PCl_3, в этом случае время омыления следует удваивать. В. Красева

2142 П. Способ получения продуктов окисления *n*-толуилового альдегида. Дарралл, Нью, Оуэн (Sätt att framställa oxidationsprodukter av *p*-tolualdehyd. Darrall R. A., New R. G. A., Owen E. C.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 147583, 9.11.54

В жидкий *n*-толуиловый альдегид вводят содержащие O_2 газы, причем т-ру реакционной смеси держат <150° до тех пор, пока поглощение O_2 значительно не снизится, а главная часть *n*-толуилового альдегида не окислится хотя бы частично. После этого т-ру поднимают >150°, а содержание O_2 в газах, содержащих O_2, постепенно поднимают до 100%. М. Нагорский

2143 П. Способ получения эфиров из ангидридов дикарбоновых кислот и спиртов. Кёнен, Бройх (Verfahren zur Herstellung von Estern aus Anhydriden zweibasischer Carbonsäuren und Alkoholen. Coenen Alfred, Broich Franz) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 914006, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4699 (нем.)]

Реакцию дикарбоновых к-т или их ангидридов, напр. фталевого ангидрида, со спиртами проводят в присутствии амфотерных соединений, напр. гидроокисей или сульфидов Al, Pb, Mn, Sn, Zn, Sb, и щел. в-в, напр. гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов, алюминатов, плюмбитов и т. д., в качестве катализаторов. Способ позволяет сократить время этерификации и получать эфиры повышенного качества, в особенности в отношении окраски. Я. Кантор

2144 П. Способ получения винильных соединений. Шустер, Ганущ (Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen. Schuster Kurt, Hanusch Fritz) [Badische Aninlin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940981, 29.03.56

Виниловые соединения получают из C_2H_2 и в-в, имеющих ⩾1 реакционноспособного атома H, р-цией в присутствии N-метилпирролидона (I) и обычно применяемых катализаторов винилирования. К 300 ч. циклич. гидразида малеиновой к-ты в 1500 объемн. ч. I прибавляют в качестве катализатора 50 ч. пирролидон калия (II). Реакционную смесь нагревают при 120° в автоклаве со смесью C_2H_2 и N_2 (2 : 1) при 25 *ати* до насыщения. Затем реакционную смесь отделяют от катализатора и фракционируют. Получают 150 ч. гидразида N,N'-дивинилмалеиновой к-ты, т. кип. 125—130°/15 *мм*. При применении в качестве р-рителя толуола получают в тех же условиях только 15 ч. этого соединения. К 300 ч. дикетопиперазина в 2000 ч. I прибавляют 50 ч. II и обрабатывают в автоклаве смесью C_2H_2 и N_2, как указано выше. Затем отфильтровывают катализатор и реакционную смесь фракционируют. Полученный N,N'-дивинилдикетопиперазин имеет т. кип. 160—161°/14 *мм*. После перекристаллизации из спирта получают 120 ч. чистого продукта, т. пл. 166°. При применении другого р-рителя, напр. C_6H_6 или тетрагидрофурана, выход значительно меньше. Во вращающемся автоклаве емк. 5 *л* нагревают смесь 1000 *г* карбазола, 1000 *мг* I и 60 *г* порошкообразного KOH. Одновременно нагнетают C_2H_2, разб. N_2. Повторной подкачкой C_2H_2 поддерживают давл. 15—20 *ати*. Т-ра 130—150°. Через 2 часа поглощение C_2H_2 (~200 *г*) прекращается. I отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из CH_3OH. Получают 960 *г* N-винилкарбазола, т. пл. 61—62°. При проведении винилирования в присутствии I продукт получается значительно чище. В качестве катализаторов винилирования могут применяться также щел. металлы, ZnO, CdO. В. Красева

2145 П. Очистка натриевой соли гентизиновой кислоты. Райт, Смит, Коллинс (Purification of sodium gentisate. Wright William B., Jr, Smith James M., Jr, Collins Kenneth H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2715644, 16.08.55

Na-соль гентизиновой (2,5-диоксибензойной) к-ты осаждают из ее водн. р-ра при pH 6—7 и т-ре ⩽10°, отделяют фильтрованием и промывают холодным насыщ. водн. р-ром соли. В. Уфимцев

2146 П. Способ получения гидразинофталазинов (Procédé pour la préparation d'hydrazinophtalazines et nouveaux composés ainsi obtenus) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1072787, 15.09.54 [Chemie et industrie, 1955, **73**, № 1, 107 (франц.)]

1,4-Дигидразинофталазины получают обработкой гидразина свободными от оксогрупп функциональными производными бензолдикарбоновых-1,2 к-т, в которых не более, чем одна из карбоксигрупп превращена в CN-группу. Я. Кантор

2147 П. Способ получения триазенов. Ричмонд (Process of preparing triazenes. Richmond Henry H.) [Domini on Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 516929, 27.09.55

Симметричные арилтриазены получают из подходящих первичных ароматич. аминов, соли которых с минер. к-тами или не растворимы в воде или быстро гидролизуются водой и, следовательно, трудно диазотируются, растворением их в жидком при нормальных условиях р-рителе (напр., C_6H_6, галоидбензол и их гомологи) и прибавлением к полученному р-ру алкилнитрита (напр., пропусканием метилнитрита в р-р амина). В частности, указано получение 1,3-*бис*-(*о*-фенилфенилен)-триазена ф-лы *о*-$C_6H_5C_6H_4N{=}NNHC_6H_4$-$C_6H_5$-*о* р-цией *о*-фениланилина с метилнитритом в жидком р-рителе, осаждением и выделением продукта из реакционной смеси и, аналогично, 1,3-*бис*-(*n*-фенилфенилен)-триазена из *n*-фениланилина. В. Уфимцев

2148 П. Производство дифениламинов (Production of diphenylamines) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 738986, 26.10.55

Дифениламины получают из $C_6H_5NH_2$ или его производных, алкилированных в ядре, нагреванием в жидкой фазе, в присутствии катализатора — смеси, содержащей Cu-соль, напр. $CuCl_2$ или $CuSO_4$ (в безводн. или гидратированной форме), тонкоизмельченный металл, напр. Cu или металл, находящийся в ряду напряжений между Cu и Ca (предпочтительно Fe или Cu-бронза), и хлорид, способный отщеплять HCl, напр. NH_4Cl или $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. В-во, отщепляющее HCl, можно не вводить в состав катализатора, если применяют $CuCl_2$ и, напр., Fe или Zn. В общем случае катализатор содержит приблизительно равные весовые части каждого компонента; на 100 ч. амина используют ~10 ч. катализатора. Состав катализатора можно менять, главным образом прибавлением металлич. Cu в течение процесса, но каталитич. активность поддерживают добавлением к остатку катализатора хлорида, отщепляющего HCl, напр. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. В частности, дифениламин получают из $C_6H_5NH_2$ в присутствии смеси гидратированной $CuCl_2$ или безводн. Cu_2Cl_2, порошкообразных Fe, Zn или Cu-бронзы, NH_4Cl или $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$. В. Красева

2149 П. Получение ароматических изоцианатов. Эруин, Суомер (Preparation of aromatic isocyanates. Irwin Carl F., Swamer Frede-

ric W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 518034, 1.11.55

Ароматические изоцианаты (I) получают, одновременно вводя в инертную жидкую среду р-р ароматич. амина в инертном р-рителе (напр., 5—30%-ный р-р амина в хлорированном ароматич. углеводороде) и $COCl_2$, взятый в избытке, $\geqslant 50\%$ от стехиометрич. кол-ва. Т-ра р-ции должна быть 100—300°. Непрореагировавший $COCl_2$ и образовавшийся HCl удаляют, затем выделяют I. Процесс можно осуществлять непрерывно, прибавляя амин с такой же скоростью, с какой удаляют I. В. Красева

2150 П. Способ производства *п*-фенилендиизоцианата (Procédé de production de 1,4-diisocyanatobenzène) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Франц. пат. 1093304, 3.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 983 (франц.)]

Фосген вводят в р-цию с *п*-фенилендиамином. Сначала р-цию проводят на холоду, затем при т-ре $<100°$ (80—90°) и только в конечной фазе р-ции повышают т-ру $>100°$ (115—125°). В. Красева

2151 П. Способ электрохимического окисления *о*-толуолсульфамида до имида *о*-сульфобензойной кислоты. Дёнгес (Verfahren zur elektrochemischen Oxydation von *о*-Toluolsulfamid zu Benzoesäuresulfimid. Dönges Ernst). [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 932608, 05.09.55

о-Толуолсульфамид электрохимически окисляют до имида *о*-сульфобензойной к-ты (I) в щел. р-ре между электродами из Pb или Pb-сплавов с применением электролита, содержащего Sb-соединения. Напр., при первом наполнении электролитич. ячейки к нагретому до 55° электролиту, содержащему водн. 2 н. Na_2CO_3, прибавляют ~0,3 *г* Sb_2O_3 на каждый 1 *л* электролита. Благодаря этому удается на протяжении 3 недель окислять *о*-толуолсульфамид между нелегированными Pb-электродами с поверхностью 4000 *см*² при плотности тока 1 *а*/*м*², выход I 80%. При этом для выделения образовавшегося I подвижный электролит удаляют и приливают новый р-р 2 н. Na_2CO_3. Описаны аналогичные примеры электролиза с применением Na-антимоната, KSb-тартрата и Sb_2O_5. В. Уфимцев

2152 П. Способ получения моно-*п*-*трет*-октилфениловых и моно-*п*-*трет*-октилкрезиловых эфиров фосфорной кислоты. Зенфтман, Уитуэрт (Sätt att framställa *p*-tertiäroktylfenyl- och *p*-tertiäroktylkresyldihydrofosfater. Zenftman H., Whitworth E.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 142543. 20.10.53

Указанные эфиры фосфорной к-ты получают гидролизом *п*-*трет*-октилфенокси- и *п*-*трет*-октилкрезоксифосфорилдихлоридов, удаляя образующийся при р-ции HCl. Реакционную массу поддерживают в жидком виде до завершения р-ции. Усовершенствование способа заключается в том, что 2 моля воды постепенно прибавляют к 1 молю соответствующего дихлорида, поддерживая т-ру реакционной массы в начале р-ции 85—90° и поднимая ее до 120—140° в процессе реакции. Б. Фабричный

2153 П. N-Алкил-N-(β-метилсульфамидоэтил)-*п*-аминофенолы, Уэйсбергер, Тертл, Бент [N-alkyl-N-(β-methylsulfonamidoethyl) *p*-aminophenols. Weissberger Arnold, Thirtle John R., Bent Richard L.) [Canadian Kodak Co., Ltd.]. Канад. пат. 519393, 13.12.55

N-Алкил-N-(β-метилсульфамидоэтил)-*п*-аминофенолы общей ф-лы $R'N(C_2H_4NHSO_2CH_3)ROH$, где R — паразамещ. одноядерный арильный радикал, R′ — алкил с 1—2 атомами C, получают, обрабатывая N-алкил-*п*-аминофенол практически эквимолекулярным кол-вом β-метилсульфамидоэтилбромида в присутствии водн. р-ра $NaHCO_3$ и спирта. В частности, указан N-метил-N-(β-метилсульфамидоэтил)-*п*-аминофенол. В. Красева

2154 П. Четвертичные аммониевые соли N-β-аминоэтилкарбаматов. Лоси, Лотт (Quaternary-ammonium-salt of N-β-aminoethyl carbamates. Losee Kathryn A., Lott William A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2721208, 18.10.55

При действии фенола ф-лы ROH, где R — ароматич. радикал (фенил или нафтил), имеющий высший алкильный заместитель с 8—18 атомами C (алкил является производным вторичного спирта), на галоидангидрид к-ты ф-лы XCOX, где X — галоид, получают в-во ф-лы ROCOX, которое обрабатывают амином ф-лы $H_2NCH_2CH_2NR'R''$ (R′ и R″ — низшие алкилы). Р-цией образующегося соединения с R‴Y (Y — анион катионного детергента) получают четвертичную аммониевую соль ф-лы $[ROCONHCH_2CH_2N^+R'R''R''']Y^-$, которую выделяют из реакционной смеси. И. Шалавина

2155 П. Способ получения 1,5-дибензоилнафталина. Зедльмайр (Verfahren zur Herstellung von 1,5-Dibenzoylnaphthalin. Sedlmayr Robert) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 941123, 5.04.56

1,5-Дибензоилнафталин получают из α-бензоилнафталина, получаемого нагреванием нафталина с 1 молем C_6H_5COCl в присутствии металлов, конденсацией его при продолжении процесса еще с 1 молем C_6H_5COCl. 12,8 ч. нафталина, 14 ч. C_6H_5COCl и 0,3 ч. Fe-порошка при размешивании нагревают при т-ре $>150°$ до прекращения выделения HCl-газа, затем прибавляют еще 14 ч. C_6H_5COCl и продолжают процесс в тех же условиях. Из продукта р-ции сначала отгоняют нафталин, затем при 280—300°/4 *мм* отгоняют масло, застывающее при охлаждении. Кристаллизацией (напр., из C_6H_5Cl) выделяют 1,5-дибензоилнафталин, т. пл. 188—190°, дающий при обработке плавом смеси NaCl с $AlCl_3$ дибензпиренхинон (кубовый краситель). В. Уфимцев

2156 П. Способ получения дигидро- и тетрагидропроизводных фурана восстановлением окиси мезитила амальгамой натрия. Виман, Нахум (Procédé de préparation de composés dihydro- et tétrahydrofuraniques par réduction de l'oxyde de mésityle, au moyen de l'amalgame de sodium. Wiemann J., Nahum R.) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1095485, 22.12.54 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 971 (франц.)]

Амальгаму Na вводят в р-цию с окисью мезитила при 0° в присутствии ледяной воды и иногда р-рителя (напр., эфира) при сильном перемешивании. Декантируют органич. слой и экстрагируют водн. р-р эфиром. Отгоняют эфир и фракционируют остаток, выделяя дигидрофуран, тетрагидрофуран и высшие фракции, содержащие кетоны. В. Красева

2157 П. Способ получения производных фуран-2-карбоновой кислоты. Мольденхауэр, Ирион, Марвиц (Verfahren zur Herstellung von Furan-(2)-carbonsäurederivaten. Moldenhauer Otto, Irion Wilhelm, Marwitz Heinrich Otto) [Phrix-Werke, A.-G.]. Пат. ФРГ 941062 5.04.56

Производные фуран-2-карбоновой к-ты (I) общей ф-лы $(ROOC—C{=}CH—CH{=}COCH_2O)_2CH_2$ (R — углеводородный остаток) получают постепенным внесением эфира I в избыток р-ра CH_2O при т-ре от —10 до +30° в присутствии H_2SO_4 и CH_3COOH. 200 *г* параформальдегида суспендируют в 300 *мл* конц. H_2SO_4 и 300 *мл* лед. CH_3COOH, охлаждают до —10° и в течение 30 мин. при т-ре $<0°$ приливают р-р 300 *г* метилового эфира

I в 300 *мл* конц. H_2SO_4 и 300 *мл* лед. CH_3COOH, охлажденный до —10°, размешивают 15 мин. и выливанием на лед выделяют 311 *г бис*-(2-карбометокси-5-фурфурилокси)-метана, т. пл. 75° (из CH_3OH). 162 *г* параформальдегида, а затем 300 *г* метилового эфира **I** вносят в смесь 600 *мл* конц. H_2SO_4 и 600 *мл* лед. CH_3COOH при т-ре <0°, размешивают 15 мин. и выделяют выливанием на лед *бис*-(2-карбометокси-5-фурфурилокси)-метан, выход 60%, и небольшое кол-во диметилового эфира дифурфурилэфир-2,2'-дикарбоновой к-ты, т. пл. 154°. Получаемые производные **I** пригодны в качестве промежуточных продуктов. В. Уфимцев

2158 П. Способ получения 2,5-диалкокси-3,4-диокситетрагидрофуранов (Fremgangsmåde til fremstilling af 2,5-dialkoxy-3,4-dihydroxy-tetrahydrofuraner) [A/S Sadolin & Holmblad]. Дат. пат. 78381, 8.11.54

2,5-Диалкокси-3,4-диокситетрагидрофураны получают окислением 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов $KMnO_4$, предпочтительно в водн. р-ре и при т-ре<5°. 2,5-Диметокси-3,4-диокситетрагидрофуран, т. кип. 160°/11 *мм*, n_D^{25} 1,452—1,454, получают в кол-ве 13,5 *г* окислением 39 *г* технич. 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана при 0°; из 13 *г* низкоплавкого изомера 2,5-диметокси-3,4-диокситетрагидрофурана было выделено 3,51 *г* изомера с т. кип. 150°/9 *мм*, т. кип. 32—33,5°, расплавленные кристаллы имеют n_D^{25} 1,450. Из 13 *г* высокоплавкого изомера выделено 0,4 *г* масла (т. кип. 145—150°/11 *мм*, n_D^{25} 1,458), которые не удалось закристаллизовать. Из 15,8 *г* 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана получено 5,5 *г* 2,5-диэтокси-3,4-диокситетрагидрофурана, т. кип. 157—158°/9 *мм*; из 18,6 *г* 2,5-ди-*н*-пропокси-2,5 дигидрофурана получают 4,1 *г* 2,5-ди-*н*-пропокси 3,4 диокситетрагидрофурана, т. кип. 171—172°/9 *мм*, n_D^{25} 1,447; из 18,6 *г* 2,5-диизопропокси-2,5-дигидрофурана получают 6,9 *г* 2,5-диизопропокси-3,4-диокситетрагидрофурана, т. пл. 51—52°. Б. Фабричный

2159 П. Способ получения 2,5-диацилокси-2,5-дигидрофуранов (Fremgangsmåde til fremstilling af 2,5-diacyloksy-2,5-dihydrofuraner) [Kemisk Værk Køge A/S.]. Дат. пат. 79630, 01.08.55

Доп. к дат. пат. 75471 (РЖХим., 1954, 19031). Видоизменение способа, приведенного в дат. пат. 75471, заключается в том, что смесь органич. к-ты с ее ангидридом прибавляют к в-ву, связывающему к-ту, напр. CH_3COONa, потом прибавляют галоид, напр. Br_2, а затем вводят весь фуран. Описано получение 2,5-диацетокситетрагидрофурана, выход 83%, n_D^{25} 1,4534±±0,0005. Б. Фабричный

2160 П. Способ получения фурфурилового спирта (Process for the production of furfuryl alcohol) [Quaker Oats Co.]. Англ. пат. 734118, 27.07.55

Катализатор (К), применяемый для колич. восстановления фурфурола в фурфуриловый спирт, содержит восстановленную Cu, промотированную 5—20 вес.% безводн. Na-силиката. К может быть приготовлен таблетированием Cu-окиси с Na-силикатом с последующим восстановлением в токе газов, содержащих H_2, при т-ре ⩽400°. Напр., К готовят нагреванием в атмосфере H_2 и N_2 брикетов, сделанных из CuO, Na-силиката и графита. Вместо CuO могут быть использованы тонко измельченная Cu или Cu-соединения, образующие при сжигании CuO или Cu_2O. В. Красева

2161 П. Получение тетрагидропиранов. Холл, Стэнли (Tetrahydropyrans and their preparations. Hall Reginald D., Stanley Herbert M.) [The Distillers Co. Ltd.]. Канад. пат. 514333, 5.07.55

Соединения общей ф-лы $CHR'CHR^2CHR^3CH(OR^4)OC(R)CH(OR^4)_2$ (R, R', R^2 и R^3—H или алкил; R^4—алкил) получают р-цией дигидропиранов общей ф-лы $CHR'CHR^2CR^3{=}CHOC(R)CHO$ с алифатич. спиртами общей ф-лы R^4OH в отсутствие воды, но в присутствии катализатора ацетализирования. Патентуются 6-алкокси-2-диалкоксиметилтетрагидропираны и 6-метокси-2-диметоксиметил-2,5-диметилтетрагидропиран. В. Уфимцев

2162 П. Усовершенствование способа производства 3-замещенных 4-оксикумаринов. Старр, Ди-Санто (Chemical manufacture. Starr Donald F., DiSanto Carmine C.) [S. B. Penick & Co.]. Канад. пат. 517645, 18.10.55

Усовершенствование способа произ-ва 3-замещ. 4-оксикумаринов, напр. 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-оксикумарина, заключается в нагревании низшего алкильного сложного эфира 3-карбокси-4-оксикумарина, напр. 3-карбэтокси-4-оксикумарина, с α,β-ненасыщ. кетоном, напр. бензальацетоном, диспергированным в водн. среде. Р-цию проводят в присутствии NH_3 или органич. амина, в частности, триалкиламина (напр., триэтиламина) или пиперидина, взятых в кол-ве 5 мол.%, считая на 3-карбэтокси-4-оксикумарин. Осадок, образующийся при нагревании, сушат и подвергают очистке. В. Красева

2163 П. Очистка загрязненного меркаптобензотиазола (Purification of crude mercaptobenzothiazole) [American Cyanamid Co.] Англ. пат. 734970, 10.08.55

2-Меркаптобензотиазол (**I**) очищают отдувкой примесей паром от расплавленного неочищ. **I** при 170—240°. Описаны аппарат и 2 примера применения способа с использованием 0,1—2 вес. ч. пара на 1 ч. **I** (преимущественно в противоточном процессе), указан способ выделения **I**. В. Красева

2164 П. Выделение и очистка 2-метил-5-винилпиридина. Садхофф (Séparation et purification de la 2-methyl-5-vinyl pyridine. Sudhoff Roy W.) [The Chemistrand Corp.]. Франц. пат. 1095859, 7.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 971 (франц.)]

Смесь 2-метил-5-винилпиридина (**I**) с 2-метил-5-этилпиридином разделяют перегонкой, получая остаток содержащий 65—90% **I**. Выделяют **I** из остатка, охлаждая его в таких условиях, чтобы образовался кристаллич. осадок **I**. Затем отделяют жидкую часть от кристаллов. В. Красева

2165 П. Способ получения 4,5-дигидро-9-карбэтоксиндоло-(4,3-*fg*)-хинолина. Штолль, Петржилка (Förfarande för framställning av 4,5-dihydro-9-etoxikarbohyl-indolo (4,3-*fg*) kinolin. Stoll A., Petrzilka T.) [Sandoz A.-G.]. Швед. пат. 151214, 23.09.55

4,5-Дигидро-9-карбэтоксиндоло-(4,3 *fg*)-хинолин ф-лы (**I**) получают следующим способом: 4-метоксинафтостирил восстановлением и последующим ацетилированием превращают в 1-ацетил-4-метоксибенз-(*cd*)-индолин, который омылением, ацетилированием и аминированием по Бухереру переводят в 1-ацетил-4-аминобенз-(*cd*)индолин, который конденсируют с цианмалоновым диальдегидом в 1-ацетил-4-(2'-формил-2'-цианэтилиденамино)-бенз-(*cd*)-индолин. Последний циклизуют в 4-ацетил-4,5-дигидро-9-цианиндоло-(4,3 *fg*)-хинолин, нитрильную группу которого превращают в карбэтоксигруппу с одновременным омылением N-ацетильной группы. Б. Фабричный

2166 П. Способ получения 1-(3',4'-метилендиоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолина. Сугасава （1-(3'·4'-メチレンヂオキシフェニール)-3-メチル-6·7-メチレンヂオキシ-3·4-ヂヒドロイソピノリンの 製造法・ 菅澤重彥）[田邊製藥株 式會社'

Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 7024, 27.10.54

1-(3′,4′-Метилендиоксифенил) -3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин получают, обрабатывая смесь α-метил-β-(3,4-метилендиоксифенил)-этиламина и пипорониловой к-ты $POCl_3$ в присутствии р-рителя. 20 *г* α-метил-β-(3,4-метилендиоксифенил)-этиламина и 18,5 *г* пипорониловой к-ты растворяют на холоду в 150 *мл* толуола или ксилола, приливают 82 *мл* $POCl_3$ и кипятят 1,5 часа на масляной бане при 120—130°. По окончании р-ции охлаждают, прибавляют петр. эфир, после 16 час. стояния отделяют органич. слой, отгоняют от него петр. эфир и толуол, остаток растворяют в разб. HCl, тотчас фильтруют и подщелачиванием фильтрата NaOH выделяют и сушат 1-(3′,4′-метилендиоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин, выход 20 *г*, т. пл. 124°. В. Уфимцев

2167 П. Способ получения ацилированных имидазолинов. Гандерсон (Acylated imidazolines and method for preparing the same. Gunderson Lewis O.) [Dearborn Chemical Co.]. Канад. пат. 508535, 28.12.54

Ацилированные имидазолины общей ф-лы $XC{=}NCH_2CH_2NR$ (кольцо), где X— неароматич. углеводородный радикал с 11—19 атомами C, R — COX- или —$(C_2H_4NR')_mC_2H_4NHCOX$-группа (R′— H или COX), $m = 0—15$, получают р-цией полиалкиленполиамида с менее чем эквимолекулярным кол-вом карбоновой к-ты ф-лы XCOOH, при т-ре ⩾250°. Образующийся имидазолиновый промежуточный продукт ацилируют карбоновой к-той ф-лы XCOOH, напр. нафтеновой к-той. Е. Капланский

2168 П. Способ получения 4-(*п*-аминобензолсульфонил)-аминопиримидинов. Лоп (Sätt att framställa 4-(*p*-aminobensensulfonyl aminopyrimidiner. Loop W.) [Nordmark-Werke G. m. b. H]. Швед. пат. 148563, 25.01.55

На 1 моль 4-аминопиримидина в отсутствие воды действуют не менее, чем 1,5 молями галоидангидрида бензолсульфокислоты, содержащей в пара-положении к сульфогруппе заместитель, который может быть превращен в аминогруппу. Р-цию проводят в среде органич. р-рителя, свободного от OH-групп, в присутствии ⩾1,5 молей в-ва, связывающего к-ту, которым может быть $(CH_3)_3N$ и по крайней мере еще один третичный амин, который способен связывать галоидоводород не слабее, чем $(CH_3)_3N$. От полученного промежуточного продукта, если он является *бис*-(бензолсульфонил)-аминопиримидином, отщепляют один бензолсульфонильный остаток, а заместитель, находящийся в пара-положении к сульфогруппе, превращают в аминогруппу. Превращение заместителя в аминогруппу можно проводить одновременно с отщеплением или после него. Б. Фабричный

2169 П. Способ получения 2-амино-5-(2′-оксиэтил)-оксазола-1,3. Эбель, Паседах, Зефельдер (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-5-(2′-oxyäthyl)-oxazol-(1,3). Ebel Friedrich, Pasedach Heinrich, Seefelder Matthias) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936686, 22.12.55

2-Амино-5-(2′-оксиэтил)-оксазол-1,3 (I) получают взаимодействием мочевины с 3-галоидтетрагидрофураном, содержащим в положении 2 легко заменяемую группу, напр. галоид, амино-, окси-, алкокси-, ацилокси-, алкилмеркапто- или арилоксигруппу. К р-ру 72 ч. мочевины в 250 *мл* воды прибавляют 141 ч. 2,3-дихлортетрагидрофурана. Смесь кипятят 1 час и затем упаривают в вакууме. При охлаждении выкристаллизовывается основное кол-во образовавшегося хлоргидрата, из маточного р-ра прибавлением небольшого кол-ва горячей лед. CH_3COOH осаждают дополнительное кол-во хлоргидрата I. Всего получают 121 ч. бесцветного хлоргидрата I, т. разл. 207° (из лед. CH_3COOH). Растворением хлоргидрата в CH_3OH, прибавлением эквивалентного кол-ва Na-метилата, фильтрованием и упариванием получают с колич. выходом бесцветное основание I, т. пл. 132—133° (из сп.). I может применяться как промежуточное в-во при синтезе фармацевтич. препаратов и пластмасс. В. Красева

2170. П. Усовершенствование катализаторов окисления углеводородов (Perfectionnements aus catalyseurs d'oxydation des hydrocarbures) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1093512, 5.05.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 970 (франц.)]

К V_2O_5 прибавляют в качестве промотора Sn-окись и один или несколько окислов Ti и Cl или соединения Sn, Ti и Cl, образующие соответствующие окислы при нагревании. В. Красева

2171 П. Способ приготовления катализатора, содержащего окись цинка, пригодного для дегидрирования вторичных спиртов в кетоны. Видман (Verfahren zur Herstellung von Zinkoxydkatalysatoren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen zu Ketonen. Wiedmann Helmut) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 919227, 18.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6849 (нем.)]

Гранулированную пемзу (лучше после ее обезгаживания) пропитывают насыщ. р-ром Zn-соли, сушат при т-ре ∼200°, а затем прокаливают при 600—1000° (лучше 800°). 85 *г* пемзы (величина зерен 2—4 *мм*) обезгаживают при нагревании 1 час в круглодонной колбе с помощью масляного насоса. После охлаждения к пемзе прибавляют 75 *мл* р-ра Zn-ацетата (содержит 30 *г* соли в 100 *мл* р-ра). Смесь сушат при 110°, постепенно повышая т-ру до 220°, и затем прокаливают 1 час при 800°. Содержание Zn в катализаторе ∼7.25%. Приведен пример получения ацетона из *изо*-C_3H_7OH и $CH_3COC_3H_7$ из вторичного амилового спирта. В. Красева

См. также: Олефины, алкилирование 973. Ацетилен, получение и очистка 2036, 2037. Олефины, нитрование 825. Бутадиен, получение 797, 798. Кетен, св-ва 808. Синтез высших жирных к-т 811, 815—817. Синтез щавелевой к-ты 812. Алкилциклопарафины, получение 1988. Этилбензол, выделение, 2027. Синтез пластификаторов 856—859. Аценафтен, хлорирование 878. Антрахинон, расщепление 880. Хинолин, выделение 905. Бензтиазол, св-ва 941.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

2172 П. Способ получения азокрасителей. Кракер (Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. Kracker Herbert) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 889043, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6856—6857 (нем.)]

Азокрасители получают сочетанием подходящих диазосоставляющих с 4-амино-2-оксибензойной к-той (I) или ее производными общей ф-лы (II) (X и Y — H или другие заместители); полученный моноазокраситель можно диазотировать и сочетать с азосоставляющей, которая может содержать диазотирующуюся аминогруппу; дисазокраситель диазотируют и сочетают с азосоставляющей с образованием трисазокрасителя, который можно непосредственно или на волокне металлизировать, напр. хромировать. В частности, приведены азокрасители (указаны диазо- и азосоставляю-

щие красителей и цвет окрашенного ими (из кислой бани) шерстяного волокна до и после хромирования): 4-хлор-2-аминофенол→I, тупой желто-коричневый, красно-коричневый; 6-нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота→ →I, бордо, интенсивный фиолетово-коричневый; [сульфаниловая к-та (III)→I]→ 1-фенил-3-метилпиразолон-5, желто-коричневый, интенсивный коричневый; [(III→I) →1-нафтиламин]→2-нафтол, —, насыщ. красно-коричневый. Получаемые красители, в особенности с последующим хромированием, дают окраски, обладающие высокими прочностями к стирке, валке, поттингованию и свету. В. Уфимцев

2173 П. Способ получения желтых прямых азокрасителей. Хубер, Валь, Хильгер (Verfahren zur Herstellung von gelben substantiven Azofarbstoffen. Huber Eugen, Wahl Ottmar, Hilger Josef) (Farbenfabriken Bayer A.-G.). Пат. ФРГ 935565, 24.11.55.

Желтые прямые азокрасители получают алкилированием дисазокрасителя (I) из 1 моля бисдиазотированной 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты и 2 молей фенола, причем в качестве алкилирующего средства применяют дихлорированные эфиры или ацетали, у которых атомы Cl не находятся рядом с атомом O эфирной группы. Эти красители по сравнению с известными желтыми прямыми красителями отличаются чистыми тонами и лучшими прочностями к мокрым обработкам. Загружают в автоклав 364 вес. ч. I, в виде влажной ~ 60%-ной пасты, 660 об. ч. спирта и 60 вес. ч. воды и размешивают, прибавляют 150 вес. ч. 33%-ного р-ра NaOH, 70 вес. ч. соды и 210 вес. ч. β,β′-дихлордиэтилового эфира (II) и нагревают 48—60 час. при 90—97°. Когда проба при смешении с р-ром соды перестанет менять окраску, отгоняют водяным паром спирт, отфильтровывают и сушат краситель. Алкилирование можно проводить в водн. р-ре без давления; вместо II можно также брать его гомологи. Краситель с лучшими прочностями к мокрым отработкам получают, заменяя в описанном выше примере II на 260 вес. ч. формальдегид-*бис*-(β-хлорэтил)-ацеталя. В. Уфимцев

2174 П. Дисазокрасители. Верли, Бенц (Disazo dyestuffs. Wehrli Walter, Benz Jakob) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2722527, 1.11.55

Патентуются прямые красители общей ф-лы (I) (R — первичная, вторичная или третичная аминогруппа; R′ — остаток бензольного ряда, содержащий группу, способствующую растворению в воде). В. Уфимцев

2175 П. Дисазокрасители, способы их получения и применения. Валь (Nouveaux colorants disazoïques, leurs procédés de préparation et leurs applications. Wahl Henri) [Cie Française des Matieres Colorantes.]. Франц. пат. 1092537, 21.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 166 (франц.)]

Обрабатываемые металлами азокрасители общей ф-лы (I) получают сочетанием 2 молей соли диазония с 1 молем четвертичной соли 2-метилбензотиазола или его производных. (R — алкил; R′— арил). Кроме указанных солей, можно применять четвертичные соли 2-метилбензоселеназола, 2-метил-3-алкилбензимидазола и их производных. При этом 2-метил-бензоселеназол, 2-метил-3-алкилбензимидазол и их производные превращают I в четвертичные аммониевые соли действием алкилирующих средств; затем соли сочетают, непосредственно или на волокне с диазопроизводными ароматич. оснований или аналогичных соединений. О. Славина

2176 П. Дисазокрасители. Гранжан (Disazo dyestuffs. Grandjean Philippe) [Sandoz Akt.-Ges.]. Пат. США 2727886, 20.12.55

Патентуются дисазокрасители общей ф-лы (I) [один R — азогруппа, другой R — H, галоид, низший алкил или низший алкоксил; R′— остаток 2-ариламино- или 2-ациламино-5-нафтол-7-сульфокислоты, сочетающийся в положение 6 или остаток 2-ариламино- или 2-ациламино-8-нафтол-6-сульфокислоты, сочетающийся в положение 7 или остаток 1-(моноядерный арил)-3-метил (или карбоксил)-пиразолона-5, сочетающийся в положение 4]. В. Уфимцев

2177 П. Полиазокрасители, их получение и применение (Colorants poly-azoiques, leur préparation et leurs applications) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1094633, 23.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1003 (франц.)]

Металлсодержащие полиазокрасители получают сочетанием 1 моля диазотированного аминоазосоединения общей ф-лы (I) (R — фенил, дифенил или нафтил, незамещ. или содержащий алкилы, алкоксилы, арилазо-, карбокси-, сульфогруппы или галоиды; R^2— группа $-CH{=}CH-$ или $-CH_2CH_2-$; R^3— аминогруппа или остаток $-N{=}NR'NH_2$; R′ — фенил, дифенил или нафтил, в котором азогруппа находится в мета- или параположении в группе NH_2) с 1 молем моноазопроизводного общей ф-лы (II) (R^4— фенил, незамещ. или содержащий галоиды, алкилы, алкокси-, нитро-, карбокси-, сульфо- или сульфамидные группы; R^5— группа, способная к образованию металлич. комплекса и находящаяся в орто-положении к азогруппе), после чего полученные полиазосоединения обрабатывают металлоотдающими средствами. Красители окрашивают шерсть, шелк, кожу и волокна из целлюлозы и регенерированной целлюлозы в яркий коричневый цвет, очень прочный к свету и трению. О. Славина

2178 П. Кобальтсодержащие азокрасители, их получение и применение (Nouveaux colorants azoïques cobaltifères, leur préparation et leur emploi.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1092850, 27.04.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 995, 997 (франц.)]

Со-содержащие азокрасители получают обработкой в-вами, отдающими Со, моноазокрасителей, не содержащих сульфо- или карбоксильных групп общей ф-лы $RN{=}NR'NHR''$ (R — остаток диазосоединения, содержащего оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R′— нафтил, связанный с азогруппой в орто-положении к остатку NHR″; R″ — алкил или, предпочтительно, арил, возможно замещ.), в таких условиях, чтобы 1 атом Со был связан не более чем с 1 молем моноазокрасителя. Красители окрашивают шерсть. О. Славина

2179 П. Кобальтсодержащие моноазокрасители. Бюлер, Циккендрат (Cobaltiferous monoazo-dyestuffs. Buehler Arthur, Zickendraht Cristian) (Ciba Ltd). Пат. США 2727032, 13.12.55

Патентуются Со-комплексы, содержащие 1 атом Со, находящийся в комплексной связи с моноазокрасителем, не содержащим карбоксильных и сульфогрупп, общей ф-лы HO—R—N=N—R′ (R — бензольный остаток, связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе; R′— нафтольный остаток, связанный с азогруппой в соседнем положении к оксигруппе, или 1-

фенил-5-пиразолоновый остаток, содержащий азогруппу в положении 4, или остаток ариламида β-кетокарбоновой к-ты, содержащий азогруппу в α-положении; при этом по крайней мере или R или R′ содержит ароматически-связанную метилсульфоновую группу). В. Уфимцев

2180 П. Металлсодержащие дисазокрасители и способ их получения (Colorants disazoïques métallifères et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1097918, 12.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 145 (франц.)]

Металлсодержащие дисазокрасители получают обработкой в-вами, отдающими металл (напр., Cu), дисазокрасителей общей ф-лы (I) (n — 1 или 2; в одном нафталиновом остатке R — алкил, в другом — H или алкил). Красители окрашивают целлюлозные волокна и вискозный шелк в синий цвет, более яркий и более прочный к свету и противосминаемым обработкам, чем соответствующие не содержащие металла красители. О. Славина

2181 П. Обрабатываемые металлами тетракисазокрасители и способ их получения (Colorants tétrakisazoïques métallisables et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1097064, 29.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 143 (франц.)]

Патентуются обрабатываемые металлами тетракисазокрасители общей ф-лы (I): (R′ — одинаковые или различные остатки бензольных соединений с одним или несколькими ядрами, содержащие оксигруппу в орто-положении к карбоксильной группе; R² — одинаковые или различные арилы, производные бензола или нафталина, содержащие азогруппы в пара-положении друг к другу, а также группу, способную участвовать в образовании металлич. комплексов, в орто-положении к азогруппе; R³ — двухвалентный остаток, связанный с атомами N амидодифенильных групп посредством карбоксильных групп). Эти красители, при обработке медью по обычным способам, окрашивают целлюлозные волокна в синий цвет, прочный к свету и стирке. О. Славина

2182 П. Ледяные красители хинолинового ряда. Броди (Ice colors of the quinoline series. Brody Frederick) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2725376, 29.11.55

Патентуются ледяные красители общей ф-лы

$$C_6H_2—N{=}N(R')\text{-}o\text{-}OR\text{-}n\text{-}NHQ\text{-}м\text{-}OR$$

(OR-группы находятся в пара-положении друг к другу; Q — остаток 2-хинолина или его гомологов; R — низший алкил; R′ — остаток азосоставляющей нафталинового ряда, применяемой для ледяного крашения). В. Уфимцев

2183 П. Применение фталоцианинов в качестве кубовых красителей. Бауман, Бинерт (Verwendung von Phthalocyaninen als Küpenfarbstoffe. Baumann Fritz, Bienert Barthold) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 908132, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 32, 7295—7296 (нем.)]

Со-фталоцианин (I) или его замещенные, гидрофильные свойства которых повышены введением соответствующих заместителей, могут применяться в качестве кубовых красителей. Особенно пригодны смеси 15—40% сульфокислот, напр. моносульфокислоты I, с 85—60% незамещ. I. В. Уфимцев

2184 П. Металлические комплексы красителей — производных моноэфиров гидрохинона. Серуто (Metallized dyes derived from hydroquinone monoethers. Seruto Joseph) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513247, 31.05.55

Патентуются металлич. комплексы азокрасителей общей ф-лы 4-OR-2-(R′—N=N—)—$C_6H_3(OH)$ (R — остаток углеводорода; R′ — сульфированный арил, содержащий в орто-положении к азогруппе группу, способную к образованию металлич. комплексов, но не содержащий других групп, способных к образованию металлич. комплексов, не связанных с азогруппой). В частности, приведены азокрасители общей ф-лы (I) а именно: **Ia**, R″ — NO_2, R‴ — SO_3H, и **Iб**, R″ — SO_3H, R‴ — NO_2, а также Cr-комплекс **Iб**. В. Уфимцев

2185 П. Хромсодержащие красители азометинового ряда и способ их получения (Colorants chromifères de la série azométhine et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1098839 22.08.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 149 (франц.)]

Красители, являющиеся хромовыми комплексами орто,орто′-дигидроазометиновых соединений общей ф-лы *o*-OH—R—C(R′)=N—R-*o*-OH (R — ароматич. остатки, по крайней мере один из которых содержит алкилсульфоновую группу, R′ — H или органич. остаток, и если каждый из 2 остатков R несет алкилсульфоновую группу, то обе эти группы могут быть связаны между собой с образованием цикла), отличаются от известных хромсодержащих красителей тем, что, хотя они и не содержат сообщающих растворимость групп, они обладают растворимостью в воде, достаточной для процессов крашения. Кроме того, они дают более интенсивные окраски, чем известные азометиновые красители. Они ровно окрашивают животные волокна в цвета — оранжевый, красный и бордо, прочные к стирке и трению. О. Славина

2186 П. Кубовые красители и способ их получения (Nouveaux colorants de cuve et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1093363, 3.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56 165 (франц.)]

Кубовые красители получают, используя вместо к-т, обычно применяемых для ацилирования кубовых красителей, содержащих ациламиногруппы (бензойных, галоидбензойных, нафтойных к-т и т. д.), бензойные к-ты, содержащие оксиметильные группы, в частности изомерные оксиметилбензойные к-ты. Эти красители могут быть получены ацилированием либо ацетоксиметилбензоилхлоридом с последующим омылением ацетоксиметильной группы, либо ω-хлорметилбензоилхлоридом с последующей р-цией ω-хлорметильной группы с ацетатом щел. металла и последующим омылением. Они особенно пригодны для печати по хлопку, вискозе и штапелю; легко восстанавливаются и превосходно фиксируются. О. Славина

См. также: Триарилметановые 864. Бисазокрасители 866. Пирольные 893. Цианиновые 908, 986. Анализ 1224.

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

2187. Обзор по отделке текстильных материалов в Европе и США. Джакоби (A broad view of textile processing in Europe and the United States.

Jacoby Raymond W.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 22, P754 — P760 (англ.)

2188. Заслуги русских и советских химиков в колористическом оформлении и отделке тканей. Ожел (Zasługi chemików rosyjskich i radzieckich dla rozwoju kolorystyki i wykonczalnictwa. Orzeł Mieczysław), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 7, 288—291 (польск.)

Обзор. В. Мухин

2189. Распад молекул фиброина под действием солнечного света. Окамото (日光によるフイブロイン分子の崩壞について・岡本奨), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cullulose Ind., Japan, 1953, 9, № 6, 284—288 (япон.; рез. англ.)

Методом хроматографии на бумаге исследован распад фиброина шелка под действием солнечного света. Установлено наличие изменений тирозина, треонина и лейцина, происходящих в некристаллич. частях фиброина и обнаруживаемых только во фракции, наиболее легко растворяющейся в разб. соляной к-те. Изменения под действием солнечного света подобны изменениям при взаимодействии фиброина с H_2O_2. Из образцов шелка, подвергавшихся и не подвергавшихся действию солнечных лучей, были выделены некоторые низшие полипептиды, имеющие различный аминокислотный состав. М. Корчагин

2190. Исследование химической модификации шелка. II. Механизм реакции между фиброином шелка и формальдегидом. Оку, Симидзу (絹の品質の化學的強化改善に關する研究・第 2 報・絹フイブロインに對するフォルムアルデハイドの反應機構について・奥正巳, 清水周), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, 10, № 9, 413—416, II—III (япон.; рез. англ.)

Фиброин шелка обрабатывали CH_2O в следующих условиях: CH_2O 16%, pH 2,0, модуль ванны 1 : 40, т-ра 100°, длительность 45 мин. с последующей тепловой обработкой при 100° в течение 45 мин. При такой обработке образуются поперечные связи между остатками серина молекул фиброина и блокируется некоторая часть NH_2-групп фиброина. Остатки тирозина мало участвуют в образовании поперечных связей. Рентгенографич. исследования показывают, что с CH_2O реагируют остатки серина и NH_2-группы аморфных областей фиброина, кристаллич. области остаются незатронутыми. Часть I см. РЖХим, 1956, 1891. М. Корчагин

2191. Способ непрерывной подготовки и беления штапельных тканей. Козлов М. П., Текстильная пром-сть, 1956, № 1, 40—42

Разработан способ одновременной подготовки и беления суровых вискозных штапельных тканей в одной операции на основе применения щел. р-ров H_2O_2. Ткань пропитывается при 40—45° на плюсовке р-ром, содержащим 3—4 *г/л* H_2O_2 (100%-ного), 6—7 *г/л* силиката натрия техн. (уд. в. 1,4), 1—1,5 *г* NaOH (100%-ного), 0,5 *г* смачивателя ОП-10. Затем ткань отжимается до содержания пропиточной жидкости в ней 100—120% (к ее весу), обрабатывается паром при 96—98° 15 мин. в запарном аппарате и промывается горячей и холодной водой до удаления щелочи. Этот способ может осуществляться как на спец. агрегате, так и на имеющемся на ф-ках оборудовании — на аппарате ПАЖ с плюсовкой и запарной камерой из нержавеющей стали. О. Славина

2192. Научные вопросы текстильной промышленности. Парикх (Problems of science in textile industry. Parikh J. D.), Indian Text J., 1955, 65, № 778, 609—613 (англ.)

Краткое изложение достижений в области прядения, ткачества и беления. Н. Соколова

2193. Извлечение ланолина после промывки шерсти. Шабран (La récupération de la lanoline apres dessuintage. Chabrand A.), Ind. Text., 1955, № 822, 337—338 (франц.)

Описан способ полного выделения ланолина (I) с кислотным числом (КЧ) < 1 из пены промывных вод путем прибавления р-ров Na_2CO_3 и фосфатов Na и K при 85°, диспергирования и центрифугирования полученной дисперсии. Применяют моно- и дифосфаты Na, $Na_4P_2O_7$ («тетрон») и полифосфат Na («кальгон»). Метод может быть применен в случае промывки шерсти мылом или синтетич. детергентами и выделения пены флотацией. Чтобы получить I с КЧ<0,5, предлагают следующие р-ры: а) 0,5—1% Na_2CO_3 и 0,05—0,5% (0,1—0,2%) Na_2HPO_4; б) 0,5—1% Na_2CO_3 и 0,1—0,5% (0,1—0,2%) $Na_4P_2O_7$; в) 0,5—1% Na_2CO_3 и 0,2—0,5% Na-полифосфата. Для получения I с КЧ ~1 предлагают р-ры: 1% $Na_4P_2O_7$ или 0,2—3% Na-полифосфата с добавкой Na_2CO_3 в кол-ве, нужном для получения pH~9,8. Уменьшение pH облегчает получение дисперсии и выделение из нее I, но увеличивает его КЧ. При промывке шерсти синтетич. детергентами величина pH имеет меньшее значение. В. Красева

2194. Единая теория крашения текстильных волокон. Маркузе К. М., Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 52—55

Краткое изложение ряда современных теорий и методов крашения. В. Штуцер

2195. Об определении изменений окрасок на хлопчатобумажных и вискозных тканях под действием отделки, придающей водонепроницаемость и несминаемость. Янишевский (Określenie zmian, jakim ulegaja wybarwienia tkanin bawełnianych i z jedwabiu wiskozowego na skutek wykończenia niemnacego i wykończenia typu velanu. Janiszewski Karol), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 2, Biul. Inst. włókiennictwa, 5—6 (польск.)

Исследование изменений окрасок под действием мочевиноформальдегидных смол и продуктов типа велан показало полную возможность применения кубовых красителей, индигозолей, сернистых и нерастворимых азокрасителей; из прямых красителей многие непригодны для крашения тканей, подлежащих последующей отделке. И. Рез

2196. Изучение применения интенсификаторов-носителей при крашении полиэфирного волокна дакрон. Зиммерман, Мекко, Карлино (A study of carriers in dyeing dacron polyester fiber. Zimmerman C. L., Mecco J. M., Carlino A. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 9, 296—302 (англ.) См. РЖХим, 1956, 20483.

2197. Изучение орселлинового красителя. Муссо (Zur Kenntnis der Orseille-Farbstoffe. Musso Hans). Naturwissenschaften, 1955, 42, № 18, 513 (нем.)

Получены кольцевые хроматограммы на бумаге натурального орселлинового красителя (орсеина), на которых можно различить ~10 компонент. В щелочах эти компоненты имеют цвета от красновато-фиолетового до синего, при подкислении становятся красно-оранжевыми (до сине-фиолетовых). При хроматографировании р-ра (в смеси формамид-хлороформ-пиридин 20 : 20 : 4) в колонке с целлюлозным порошком выделено 13 компонент. Л. Беленький

2198. Крашение и окончательная отделка ковров с вискозным ворсом. Вудрафф (Dyeing and finishing rayon tufted carpets. Woodruff Jackson A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 18, 636—640 (англ.)

Отмечаются трудности, возникающие при крашении ковров с вискозным ворсом прямыми красителями, особенно в достижении равномерного крашения. Возможность возникновения полосатости и других видов

брака усугубляется тем, что крашение приходится осуществлять при малом модуле ванны 10—15. В этих условиях скорость выбирания красителя из ванны приблизительно в два раза больше, чем при обычном модуле, равном 40. Приводится рецептура крашения ковров и разбираются факторы, влияющие на успешное проведение этой операции. П. Морыганов

2199. **Равномерное крашение кислотно-протравными красителями с последующим хромированием. Р а т т и** (Level dyeing with afterchrome dyes. R a t t e e J. D.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 8, 347—354; Text J. Australia, 1954, **29**, № 9, 1140—1146 (англ.)

Изучена скорость крашения кислотно-протравными красителями с последующим хромированием. Скорость выравнивания этих красителей в присутствии необходимого кол-ва к-ты превосходит скорость выравнивания хорошо выравнивающихся кислотных красителей. Разработан метод классификации кислотно-протравных красителей в отношении их способности выравниваться. Исследовано поведение кислотно-протравных красителей и бихромата калия в процессе хромирования. Показано, что большинство хромирующихся красителей хромируется очень быстро. Найдено, что щелочь, образующаяся при восстановлении бихромата, приводит к десорбции адсорбированных ионов и, следовательно, неравномерная адсорбция хрома может вызвать неравномерную десорбцию ионов красителя. В соответствии с этим сделаны некоторые рекомендации по улучшению стадии хромирования в процессе крашения. П. Морыганов

2200. **Металлические комплексы красителей, не содержащих сульфогрупп, для крашения текстильных изделий. П ф и ц н е р** (Metallkomplexfarbstoffe ohne Sulfonsäuregruppen für die Textilfärberei. P f i t z n e r H e l m u t), Melliand Textilber, 1954, **35**, № 6, 649—651 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано строение и свойства металлизируемых красителей, не содержащих сульфогрупп, и их металлич. комплексов, содержащих 3-валентный металл в соотношении к красителю 1 : 2 и обладающих кислым характером и хорошей растворимостью в органич. р-рителях. К этим красителям относятся красители для крашения полиамидных волокон (BASF), цибаланы (Циба), иргаланы (Geigy), ланазины (Sandoz) для крашения шерсти и новый тип Cr-комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей — неопалатины (BASF). В. Уфимцев

2201. **О механизме лакообразования при ализариновом крашении. К у л е в Л. П., Г о р и з о н т о в а Т. Н.,** Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 113—120

2202. **Применение *п*-аминофенилимида нафталевой кислоты для ледяного крашения хлопка. М а ц к е в и ч Р. М.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, Т. 50. Тр. н.-и. ин-та химии и хим. фак., 1954, **11**, 282—283

п-Аминофенилимид нафталевой к-ты испытан в качестве диазосоставляющей для холодного крашения хлопчатобумажных тканей в комбинации с азотолами А, ОТ, ПА, АНФ и ХА. Полученные окраски красного цвета не прочны к свету — погоде; прочности к мокрым обработкам высокие. Н. Василевская

2203. **Крашение хлопчатобумажной пряжи азотолами. П о п о в и ч** (O bojenju pamucnog prediva naftolima. P o p o v i c), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 7—8, 21—27 (серб.; рез. франц., англ., нем.)

Описан способ крашения азотолами, указаны преимущества этого способа и встречающиеся в работе трудности. Особое внимание обращено на устранение и исправление неправильных методов работы. О. Славина

2204. **Крашение тканей из вискозного штапельного волокна (фибро) и из содержащих его смесей. М а к - Ф а р л а н** (Dyeing of fabrics made from fibro and blends containing fibro. M c F a r l a n e R. A.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 8, P395 — P414 (англ.)

Ткани из смеси разных волокон обладают новыми ценными свойствами. Примесь к вискозному штапельному волокну ацетатного штапельного волокна (фиброцета) придает ткани прочность и драпируемость, примесь казеинового волокна (фибролана) — теплоизоляционные свойства и эластичность, примесь найлона — устойчивость к истиранию. При обработке таких тканей следует учитывать физ.-хим. свойства составляющих их волокон и отношение их к красителям. Описаны условия подготовки, крашения и отделки тканей из 100% вискозного штапельного волокна и изменения, которые следует вносить в обработку тканей, содержащих примесь указанных волокон. О. Славина

2205. **Крашение и окончательная отделка изделий из ацетатного волокна. Э л л и с о н** (Dyeing and finishing of cellulose acetate yarns and fabrics. E l l i s o n T.), Dyer, 1955, **114**, № 6, 447, 449, 451 (англ.); Indian Text. J., 1956, **66**, № 789, 540, 541, 531 (англ.)

Обсуждаются особенности крашения изделий из ацетилцеллюлозы различными классами красителей, в том числе дисперсными, кубовыми индигоидными и нерастворимыми азокрасителями. Для окончательной отделки применяются различные в-ва, увеличивающие мягкость ткани и уменьшающие скольжение. Особенного внимания заслуживает введение в аппретирующие составы в-в, тормозящих разрушение некоторых дисперсных красителей под действием дыма и окислителей, всегда присутствующих в атмосфере промышленных городов. Для этой цели рекомендуются в-ва основного характера, имеющие сродство к ацетилцеллюлозе. П. Морыганов

2206. **Крашение белкового волокна ардил В, F и К, а также смесей, содержащих ардил.**— (La teinture de la fibre protéique «Ardil» B, F et K, ainsi que des fibres mixtes contenant de l' «Ardil».—), Monit. text., 1954, **16**, № 11, 89, 91, 93, 95—96, 99, 101 (франц.)

Подробно описан процесс крашения волокна ардил различными красителями. С. Савина

2207. **Крашение волокон орлон и дакрон и их смесей с другими волокнами. Л о с н у с, М ё н ь е** (Dyeing of «orlon» and «dacron» and blends. L a u c i u s J. L., M e u n i e r P. L.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 19, 66—70 (англ.)

Приводятся сравнительные данные по оптимальным конц-иям, стоимости, действию на человеческий организм некоторых интенсификаторов-носителей, применяемых при крашении орлона и дакрона, а также по прочности получаемых окрасок. Описывается крашение дакрона красителями для ацетатного волокна, дающими на дакроне прочные окраски, кубовыми красителями, а также крашение дакрона в смеси с шерстью и целлюлозными волокнами (искусств. волокна и хлопок) по одlivванному и двухванному способам. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40944. Н. Соколова

2208. **Исследования по крашению гидрофобных волокон. В и к к е р с т а ф ф** (Ricerche nella tintura delle fibre idrofobe. V i c k e r s t a f f T.), Tinctoria, 1955, **52**, № 7, 271—275 (итал.)

См. РЖХим, 1955, 50264.

2209. **Красильная аппаратура с радиальной циркуляцией системы Кранц.** — (Appareils de teinture à circulation radiale, système Krantz.—), Teintex, 1955, **20**, № 5, 373, 375 (франц.)

2210. **Печатание и крашение текстильных материалов пигментами. Б е р т о л и н а** (Pigment printing and dyeing. B e r t o l i n a G.), Dyer, 1954, **111**, № 13, 991, 993, 995, 997, 999 (англ.)

Описан комплексный метод печатания и крашения различных волокон пигментами, закрепление которых на поверхности волокон достигается с помощью смол. Указаны свойства и составные части применяемых

эмульсий типа «вода в масле», «масло в воде» и водн. р-ров связующих; описана техника печатания и последующая термообработка для полимеризации связующего, техника крашения пигментами, которое может быть совмещено с обработками для придания тканям спец. свойств (уменьшение усадки, несминаемость, водостойкость и др.). Возможно также печатание пигментами по пигментно-окрашенным тканям с последующим совместным закреплением. Метод применим для любого вида волокна, для смесей волокон и позволяет получить высокую прочность к свету, стирке и хим. чистке. М. Гольдберг

2211. Применение камеди лоха в шелковом производстве. Шарова З. П., Чернина Г. Е., Зонова Е. А., Тексильн. пром-сть, 1954, № 10, 50—51

Камедь лоха из кустарника лоха, произрастающего в Средней Азии и на Кавказе, хорошо разваривается при действии острого пара и дает однородную загустку. Было испытано применение ее для загущения кубовых печатных красок, используемых для набивки натурального шелка. К камедной загустке нужно добавлять загустку из декстрина или из альгината натрия (в кол-ве 100 *г* на 1 *кг* печатной краски). Такая смешанная загустка легко смывается с ткани, окраски получаются яркие, ровно ложатся на ткань, обеспечивают сквозную пропитку ткани. М. Корчагин

2212. Механическая установка для приготовления печатной краски. Лебедев И. И., Текстильн. пром-сть, 1955, № 9, 33

Установка состоит из цилиндрич. бачка для размешивания печатной краски с пропеллерной мешалкой. Готовая краска стекает вниз и шестеренным насосом через фильтр подается в расходный ушат. Установка экономична при расходе печатных красок не менее 2000—3000 *кг* в день. В. Штуцер

2213. Печатание прочными красителями. Джейкоби (Fast-colcr printing. Jacoby Raymond W.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 2, P54—P58; Fibres, 1954, 15, № 12, 411—412 (англ.)

Описаны различные способы печатания кубовыми и нерастворимыми азокрасителями, кубозолями, фталоцианиновыми пигментами, а также пигментами, закрепляемыми на ткани с помощью связующих в-в. Имеется указание на применение пигментной печати также и для синтетич. волокон. Качество пигментной печати, главным образом, зависит от свойств связующего в-ва. Печатные пасты для пигментной печати могут быть эмульсиями типа «масло в воде», «вода в масле» или содержать только водную среду. Они несовместимы друг с другом, вследствие чего удобны для многоцветной печати. Пигментную печать возможно применять совместно с азокрасителями, требующими запаривания в кислой среде, так как наличие к-ты благоприятно отражается на ускорении полимеризации связующих в-в; при этом повышается прочность печати к трению. В последнее время широко распространен специальный сернистый черный для печати, применяемый с глюкозой и поташом и фиксируемый в нейтр. зрельнике. З. Панфилова

2214. Область применения нейтрогенных красителей. Бендер (Applicazioni dei coloranti neutrogeni e limiti di essi. Binder Maurice), Tinctoria, 1955, 52, № 1, 436—444 (итал.)

См. РЖХим. 1956, 17283.

2215. Борьба с пороками при применении диазоль синего О. Емельянов А. Г., Текстильная пром-сть, 1956, № 1, 42—43

Рассмотрены некоторые причины образования пороков при резервной печати под диазоль синий О. Уксуснокислый алюминий, применяемый в качестве резервирующего средства для получения бели, в зависимости от щелочи, наносимой с азотолом, дает различные соединения. Наилучшим резервирующим действием обладает основной ацетат алюминия или гидрат окиси алюминия, которые, выпадая в осадок, довольно прочно удерживаются волокном, создавая непроницаемую для красильного р-ра пленку. Повышенное кол-во щелочи приводит к образованию растворимого алюмината натрия, а недостаточная щелочность снижает устойчивость резерва к действию воздуха. Плохая просушка ткани ведет к гидролизу уксуснокислого натрия с образованием уксусной к-ты, которая растворяет защитную пленку резерва. Аналогичным образом действуют кислые пары, имеющиеся в воздухе. Не следует допускать «обдувки» ткани воздухом до крашения. Неравномерное действие воздуха на различные места ткани также проявляется в случае резервирования с помощью солей железа. З. Панфилова

2216. Современная отделка хлопчатобумажных тканей. Ганц (Modern finishing of cotton fabrics. Gantz George M.), Canad. Text. J., 1955, 66, № 4, 55—65 (англ.)

Обзор. Библ. 38 назв. З. Панфилова

2217. О научных основах аппретирования шерстяных тканей. Картер (Quelques aspects scientifiques de l'apprêt de tissus de laine. Carter E. G.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 53, 13—31 (франц.; рез. англ.)

Обзор работ по физ.-хим. свойствам волокон шерсти, а также по вопросу о значении процесса аппретирования для формирования оптимального комплекса свойств готовой ткани. Библ. 12 назв. Л. Беленький

2218 Противоусадочная отделка тканей. Гензель (Apprettatura irrestringibile dei tessuti. Gensel Herbert), Fibre et colori, 1955, 5, № 2, 57—61 (итал.)

Обзор различных методов отделки тканей из синтетич. волокон или шерсти. З. Бобырь

2219. Усадка тканей при стирке. Роман (Contracția țesăturilor la spălat. Roman V.), Ind. textilă, 1954, 5, № 7, 231—239 (рум.)

Рассмотрены причины, вызывающие усадку хлопчатобумажных тканей в воде — набухание, натяжение в процессе произ-ва и отделки, вид переплетения и т. д. С. Савина

2220. Идентификация повреждений шерсти и сходных с нею волокон насекомыми. Отт (Identification of insect damage on wool and related animal fibres. Ott Donald J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 16, 515—520 (англ.); Canad. Text. J., 1955, 72, № 22, 49-52 (англ.)

Кроме моли и личинок коврового жука, многие виды насекомых способны переваривать кератин или повреждать его, не переваривая. Указаны 19 видов насекомых, переваривающих кератин, и 22 вида, повреждающих его без переваривания. Современные средства борьбы против повреждения шерсти насекомыми, из которых важнейшим является митин FF (хлорированный комплекс замещенной мочевины), могут употребляться вместе с красителями. Образцы тканей, обработанные митином, по возвращении из носки показали в общем отсутствие повреждений насекомыми, так как имевшиеся повреждения были механич. происхождения. Однако митин не имеет инсектицидного действия по отношению к насекомым, не переваривающим кератин. Из хим. методов обнаружения повреждений насекомыми отмечен метод Мошера, основанный на определении в местах повреждений мочевой к-ты, находящейся в экскрементах насекомых. Основным методом идентификации является микроскопич. Микроскопич. исследование позволяет обнаружить отсутствие ворса, ямы на волокнах в местах повреждения (даны фотографии), наличие паутины, чешуек моли,

волосы личинок коврового жука и т. д. В. Штуцер

2221. **Старые и новые способы придания парусине водонепроницаемости. Шлоссер** (Alte und neue Verfahren zum Wasserdichtmachen von Segeltuch. Schlosser G.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 11, 1168 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Старый способ состоит в том, что материал обрабатывают р-ром смеси ацетатов Ca и Al, а затем после сушки обрабатывают составом из картофельного крахмала, костяного клея, мыла, аппретурного масла, стеарина, японского воска и парафина. Для придания водонерастворимости клею в р-р ацетатов Al и Ca вводят уксуснокислый Cr. Иногда применяют спец. наполнители в виде каолина, литопона и др. Новый способ пропитки состоит в применении эмульсий из жирных к-т и металлич. мыл. Обрабатывают холодным или теплым р-ром, что обеспечивает лучшее качество товара.

П. Морыганов

2222. **Применение термопластичных смол в аппретировании текстильных изделий. Стас, Кентен** (Die Verwendung von thermoplastischen Harzen bei der Ausrüstung von Textilien. Stas N., Quintin J.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 1, 21—24 (нем.)

Покрытие тканей эмульсиями или р-рами термопластич. смол позволяет получить на них стекловидный аппрет, который улучшает матрацные и мебельные ткани, может применяться для фиксации пигментов, для придания водонепроницаемости и эффекта матирования, для улучшения плащей и ковровых изделий (при нанесении с изнанки), а также для имитации кожи и других аналогичных целей. В. Штуцер

2223. **Эффекты гофрировки, клоке, тиснения и глянца на текстильных изделиях. Хофмейстер** (Kräusel-, cloqué-, präge- und glanzeffekte auf Textilien II. Hofmeister Richard), Melliand Textilber, 1954, **35**, № 1, 61—64; № 2, 174—177 (нем.)

Обзор способов получения на тканях различных эффектов, включающий характеристику качества исходной ткани, способов ее предварительной обработки, пропитывающих материалов, остаточной влажности при сушке, связующих в-в, способов конденсации смол, прочности полученных эффектов к стирке и последующим обработкам. Описано также получение цветного глубокого тиснения на аппрете из искусств. смол, аппликаций из искусств. смол и др. Часть I см. РЖХим. 1956, 62891. О. Славина

2224. **Действие света на металлизированные ткани. Хейль, Крамер** (Das Verhalten von metallisierten Geweben gegenüber Lichtstrahlung. Heyl G., Kramer M.), Melliand Textilber, 1955, **36**, № 11, 1161—1166 (нем.)

Металлизирование тканей является одним из способов отделки тканей. Значение его состоит в: 1) прочности обработанного материала к фотохим. действию света, главным образом, в УФ-части спектра; 2) защите против теплового излучения солнечного света и горячих тел и 3) улучшении способности удерживать тепло. Металлизированные ткани могут применяться для изготовления палаток, спальных мешков, занавесей и различной теплоизоляционной одежды. Особенно многочисленны возможности защиты тканей от действия УФ-света. Для металлизирования тканей могут быть применены тонкие порошки алюминия и бронзы. Металлизированная таким путем вискозная ткань по своим теплоизоляционным свойствам приближается, в известной мере, к шерсти. Металлизирование окрашенных тканей может, по желанию, изменить тон окраски. П. Морыганов

2225. **Защитные покрытия сетематериалов (применение пека). Оранский Н. И.,** Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыб. х-ва и океаногр., 1955, 43, 173—179

Разработана методика определения защитного действия пленок по изменению разрывной прочности пропитанной дели и коэфф. окислительной полимеризации пленки. Найдена новая пропитка для сетематериалов на основе черемховского пека и солярового масла. Пропитка из пека имеет преимущества по стойкости, доступности, транспортабельности и стоимости по сравнению с известными смоляными пропитками. Применение центрифугирования при сушке пропитанного волокна усиливает процессы окисления и полимеризации и закрепляет пленку на волокне. Сравнительные испытания пропиток на дели в море показали, что применение бельной дели ввиду быстрой потери прочности должно быть исключено, а окрашенной — ограничено.

О. Славина

2226. **Солюционная соль и ее применение. Бородкин В. Ф.** （溶解鹽及其應用・鮑羅特金），染化，Жаньхуа, 1955, № 7, 287, 288 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 44370.

2227. **Вспомогательные вещества из жирных кислот и их производных, применяемые в текстильной промышленности. Мак-Лауд** (Textile assistants from fatty acids and their derivatives. McLeod E. D.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 11, 587—589 (англ.)

Описано применение различных вспомогательных в-в из жирных к-т и их производных при прядении, шлихтовании, промывке, крашении и заключительной отделке различных текстильных материалов. Даны практич. указания по наиболее эффективному использованию вспомогательных в-в в указанных операциях текстильного произ-ва. П. Морыганов

2228. **Современные искусственные смолы в отделке хлопчатобумажных текстильных материалов. Уппенкамп** (Neuzeitliche Kunststoffe in der Veredlung von Textilien aus Baumwolle. Uppenkamp B.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 12, 1290—1292 (нем.)

Обзор. О. С.

2229. **Эмульгатор для удаления пятен с суровых хлопчатобумажных тканей. Янишевский** (Emulgator do usuwania plam z surowych tkanin bawełnianych. Janiszewski Karol), Przem. włókienniczy, 1955, **9**, № 7, Biul. Inst. włókiennietzy, 25 (польск.)

Разработано 3 эмульгирующих состава, представляющих р-ры мыл и моющих средств в органич. р-рителях с высокой т-рой кипения (рецепты не приведены). Эти составы удаляют свыше 25% пятен от минер. масла (высушенного, окисленного, смешанного с железной пылью и ржавчиной) и других загрязнений. Перед промывкой после нанесения эмульгатора целесообразно давать небольшую выдержку. В. Мухин

2230. **Испытание оптически отбеливающих веществ на прочность к стирке и свету. Маркевичова** (O trwałości na światło i pranie niektórych środków optycznie bielących. Markiewiczowa Wacława), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej. Chem., 1954, № 2, 69—77 (польск.; рез. англ.)

Была испытана прочность 11 оптически отбеливающих в-в к стирке и к свету. На основании изучения в УФ-лучах прочность к стирке была оценена в 1—5. Прочность к свету, определенная на федометре, для всех испытуемых в-в была равна 1. Высшую степень прочности к стирке показали тиазол 4 и бланкофор B. При последующей обработке их, а также бланкофора WT, закрепителем W прочность к стирке увеличилась на 0,5 балла; прочность к свету не улучшилась.

О. Славина

2231. **Новый ускоренный метод определения вымываемости замасливающих веществ. Ничке, Вернекке** (Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung

der Auswaschbarkeit von Schmälzmitteln. Nitschke Gerd, Wernecke Marianne), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 8, 479—481 (нем.)

Воздушно-сухую камвольную ленту (5 *г*) обрабатывают 1 мин. р-ром, содержащим 5 *г* замасливателя на 200 *мл* CCl_4 или 10 *г* замасливателя в 200 *мл* дистилл. воды. Отжимают, сушат на воздухе, делят на две равные части (А и В). Часть А промывают дважды 25 *мл* р-ра Na_2CO_3 при ~ 20°, отсасывают р-р водоструйным насосом, дважды промывают 50 *мл* дистилл. воды, отсасывают, экстрагируют трижды 20 *мл* CCl_4, собирают экстракт во взвешенную колбу, сушат и взвешивают. В пробе В экстрагируют замасливатель только CCl_4. Вымываемость (в %) = 100·(AF — RF)/AF, где AF — содержание жира в пробе В, RF — то же в пробе А. Л. Беленький

2232. Об определении красящей способности красителей. Вилецих (Über Stärkebewertung von Farbstoffen. Wylezich A), Melliand Textilber., 1955, 36, № 7, 728—730 (нем.)

Содержащие красящего в-ва в торговых образцах красителей проверяют сопоставлением интенсивности окрасок, произведенных испытуемым и эталонным образцами красителей с установленной конц-ией. Для целей проверки применяются также спектрофотометрич. методы. Н. Абрамова

2233. Колориметрический анализ эталонов прочности окрасок. Раутиан Г. Н., Текстильн. пром-сть, 1955, № 11, 33—54

На трехцветном визуальном колориметре ГОИ типа ФМ-18 измерены цвета желтых, красных и синих эталонов прочности окрасок и вычислены координаты цветности $K = a/(a + б + в)$ и $З = б/(a + б + в)$, а также координаты α, β и γ в системе *XYZ*. Полученные значения сопоставлены с аналогичными координатами для окрашенных (при испытаниях) белых образцов ткани. Предложено для избежания сопоставлений гетерохромных окрасок ввести 5 шкал: желтую, красную, пурпурную, синюю и зеленую и сделать каждую из них равноступенной. Л. Беленький

2234. Контроль процессов кубового крашения. Беленький, Казанская (Die Kontrolle der Küpenfärbungen. Belenjkij L. J., Kassanskaja M. E.), Textil-Praxis, 1954, 9, № 7, 656—659 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Перевод, см. РЖХим, 1955, 2886.

2235. Определение концентрации водных растворов поверхностноактивных вспомогательных веществ, применяемых в текстильной промышленности. Швердтнер (Zur Konzentrationsbestimmung oberflächenaktiver Textilhilfsmittel in wäßrigen Lösungen. Schwerdtner Herbert), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 10, 569—572 (нем.)

Рекомендуется титровать катионактивные в-ва анионактивными или наоборот, применяя в качестве индикатора калиевую соль тетрайоддихлорфлуоресцеина (I). Рецепт приготовления р-ра индикатора: 50 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра I, 500 *мл* воды, 500 *мл* бутилацетата, 250 *мл* 10%-ного р-ра Na_2SO_4 и 10 *мл* 10%-ной CH_3COOH. Рецепт приготовления р-ра для титрования: 2 *мл* испытуемого р-ра, 2 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COOH и 2 *мл* 10%-ного р-ра Na_2SO_4 и 1 *мл* р-ра индикатора. Для установки титров рекомендуется водн. р-р додецилсульфата. В. Штуцер

2236 К. Химическая технология текстильных материалов. Феликс (Chemická technologie textilní. Kn. 4/1 Barvení bavlny a buničinové stříže. Pomocna kniba pro 3. roč. prům. školy textilní, odbor zušlecht' ovatelský. Felix Vaclav. Praha, SNTL, 1955, 202, 3 s., il., 16.90 Kčs) (чеш.)

2237 К. Практическая текстильная химия. Белл (Practical textile chemistry. Bell James William. Nat. trade press, 1955, 259 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

2238 К. Исследования влияния температуры на текстильные материалы. Коплан (A study on the effect of temperature on textile materials. Coplan Myron J., WADC Techn. Rept, 1953, № 21, ix, 172 pp., ill.) (англ.)

2239 П. Способ очищающей обработки тканей и других материалов. Дунглер (Procédé de traitement d'épuration pour tissus ou autres produits similaires. Dungler Julien). Франц. пат. 1092693, 26.04.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 993 (франц.)]

Для удаления нежелательных примесей с текстильных изделий или других материалов, напр. для расшлихтовки, отварки, отбелки тканей из хлопка, льна или искусств. волокон, их пропитывают жидкостью, содержащей хим. в-во, действующее на эти примеси, напр. водн. р-ром NaOH или NaOCl и смачивателя. Пропитанную ткань подвергают действию тепла для обеспечения интенсивного испарения указанного р-ра при т-ре >100°. Тепловой поток получают с помощью смеси пара, преимущественно перегретого, с какой-либо жидкостью. О. Славина

2240 П. Способ крашения текстильных волокон. Олпин, Стэнли (Coloration of textile fibres. Olpin Henry C., Stanley Edmund) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 507866, 30.11.54

Текстильные волокна из простых или сложных эфиров целлюлозы (напр., ацетатное волокно) пропитывают р-ром кислотного красителя (не имеющего сродства к эфирам целлюлозы в водн. среде, напр. кислотного зеленого, CI № 375) в жидкости, содержащей смешивающийся с водой органич. р-ритель, способствующий набуханию производного целлюлозы (напр., водн. 55—70%-ный этиловый спирт, содержащий тиоцианат), с последующим закреплением красителя путем промывки волокна водн. р-ром неорганич. соли (напр., NaCl), не способствующей набуханию производного целлюлозы и снижающей растворимость кислотного красителя в воде. В. Зелтынь

2241 П. Способ фиксации обрабатываемых металлами красителей на волокнистых материалах (Procédé pour fixer des colorants métallisables sur des matières fibreuses) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1089784, 22.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 169 (франц.)]

При крашении кислотными или прямыми красителями, обрабатываемыми солями металлов, обработку эту на волокне проводят в присутствии альгиновых к-т или их солей. Способ особенно интересен для печати с альгинатным загустителем, причем обработку соединениями металлов проводят непосредственно после запаривания, т. е. до удаления загустки. В качестве в-в, отдающих металл, можно применять водн. р-ры комплексных металлсодержащих, напр. медьсодержащих, соединений и основных продуктов конденсации CH_2O с дициандиамидом, дициандиамидином или цианамидом. О. Славина

2242 П. Способ регулирования миграции металлсодержащего красителя между красильной ванной и фабрикатом. Мурадян, Милсон (Method of controlling the migration of metallized dyes between dye bath and fabric. Mooradian Shannon, Millson Henry Edmond) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2723178, 8.11.55

Материал из N-содержащих волокон, имеющих основные группы, окрашивают растворимыми в кислой ванне металлсодержащими красителями. Крашение ведут в ванне, содержащей указанный краситель, раствори-

мую в воде к-ту и четвертичную γ-алкиламинопропиламмониевую соль общей ф-лы $RCONH(CH_2)_3N(R')(R'')(R''')X$ (RCO — остаток абиетиновой или алифатич. к-ты с 10—18 атомами С; R′— метил, оксиэтил или бензил; R″ и R‴— алкилы с 1—3 атомами С; X — анион минер. к-ты) в кол-ве, достаточном для эффективного действия, но недостаточном для образования пены и чрезмерного образования осадка в ванне.

В. Уфимцев

2243 П. Окрашенные изделия из продуктов полимеризации или сополимеризации акрилонитрила и их получение (Produits teints provenant de la polymérisation ou de la copolymérisation de l'acrylo nitrile et leur préparation) [Mainkur Cassella Farbwerke A.-G.]. Франц. пат. 1094620, 23.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1007 (франц.)]

Текстильные изделия из полиакрилонитрила обрабатывают следующими в-вами: а) восстановителями, напр. гидроксиламинсульфатом, б) р-рами или водн. суспензиями медных комплексов *o,o'*-диоксимоноазокрасителей, содержащих лишь одну сульфогруппу и нафталиновое ядро в одном из остатков, связанных с азогруппой. Особенно благоприятные результаты дает обработка волокон солями Cu, восстановителями и красителями, не содержащими металла, с образованием медного комплекса внутри волокна. По этому способу можно окрашивать полиакрилонитриловые волокна в насыщенные оранжевый, алый, красный, бордо, фиолетовый, зеленый и оливково-зеленый цвета, очень прочные к свету.

О. Славина

2244 П. Способ крашения полиакрилонитриловых волокон (Procédé pour la teinture de fibres en nitriles polyacryliques et teintures obtenues par ce procédé) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1093276, 3.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1005, 1007 (франц.)]

Полиакрилонитриловые волокна окрашивают красителями, не содержащими сульфогрупп, но содержащими солеобразующие аминогруппы, способные реагировать с к-тами, образуя лишь частично гидролизуемые соли. Можно применять для крашения соли вышеуказанных красителей или смеси красителей с к-тами или же обрабатывать волокна к-тами до или после крашения. Для этой цели пригодны HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4, сульфаминовая, хлорная, алкил- или арилсульфокислоты, уксусная, пропионовая, хлоруксусная, глутаминовая, бензойная, 4-*трет*-бутилбензойная, нафтойная, салициловая и фталевая к-ты.

О. Славина

2245 П. Способ кубового крашения при высокой температуре с добавлением в красильную ванну соединений марганца. Фордемуолт (High temperature vat dyeing process using manganese compounds in the dye bath. Fordemwalt Frederick) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 514520, 12.07.55

Восстановительная ванна, пригодная для крашения кубовыми красителями (напр., пирантроном) при высокой т-ре, содержит водн. р-р едкой щелочи и гидросульфит металла, стабилизатор против перевосстановления кубового красителя и по крайней мере 0,001 моля соединения Mn на 1 моль гидросульфита металла. В качестве стабилизатора можно применять неорганич. нитрит (напр., нитрит щел. металла), неорганич. галогенат или N-содержащее соединение, у которого атом N связан одной ковалентной связью с атомом O и одной ковалентной связью с атомом, отличным от O или N. Кроме того, можно добавлять растворимое соединение Mg или триалканоламина.

В. Уфимцев

2246 П. Смеси, содержащие кубовые красители, и способ крашения ими. Мекко (Vat dye composition and methods of dyeing. Mecco Jerry M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507316—507318, 16.11.54

Кубовое крашение волокнистых материалов солями щел. металлов лейкосоединений кубовых красителей, чувствительных к перевосстановлению при обычном крашении из куба при 100° (напр., антрахинондигидроазина), проводят в присутствии в кубе, кроме сильной щелочи и восстановителя: а) азотистого соединения, в котором атом N связан одной ковалентной связью с атомом O и одной ковалентной связью с атомом, отличным от O (напр., N-(2-нитро-2-метилпропил)-сульфаниловой к-ты) (пат. 507316), б) неорганич. галогената (напр., $NaClO_3$) (пат. 507317) или в) неорганич. нитрита (напр., $NaNO_2$) (пат. 507318). Эти добавки применяют в кол-ве ⩾25% от веса 100%-ного красителя.

В. Уфимцев

2247 П. Способ одновременного крашения и аппретирования текстильных материалов. Пирер (Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Appretieren von Textilien. Pierer Heinz). Пат. ФРГ 922162, 10.01.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 4, 400 (нем.)]

Текстильный материал сначала пропитывают диазосолью для последующего сочетания, затем обрабатывают в ванне, содержащей водорастворимые в-ва, образующие термореактивную смолу (преимущественно мочевиноформальдегидную), и азосоставляющую для сочетания с ранее нанесенной диазосоставляющей. Затем производится термообработка для отверждения смолы.

З. Панфилова

2248 П. Способ декорирования тканей (Procédé pour la décoration de tissus) [The Bradford Dyers' Association Ltd]. Франц. пат. 1094646, 23.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1007 (франц.)]

Текстильные или другие изделия, полностью или частично состоящие из синтетич. полимеров, напр. полиамидов, полиуретанов и сополимеров акрилонитрила и винилхлорида или винилацетата, красят обычным способом и наносят на все изделие или на отдельные места резервирующее в-во, напр. HOCl, моно- или полиизоцианаты и различные синтетич. танниды (для изделий из полиамидов), способные устранить или уменьшить проникновение красителей в полимер. Перед крашением изделие подвергают местному механич. воздействию, с одновременным нагреванием, что противоположно действию резервирующего в-ва, вследствие этого на изделии получаются контрастные эффекты.

О. Славина

2249 П. Способ производства новых синтетических тканей (Procédé d'obtention de nouveaux tissus de contexture entièrement synthetique) [Soc. Nouvelle Coudurier, Fructus, Descher]. Франц. пат. 1062961, 28.04.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 37 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва тканей с двойной окраской путем применения смеси полиакрилового и полиамидного волокон и крашения смешанной ткани красителем, который окрашивает только полиамидное волокно.

С. Савина

2250 П. Способ крашения и печатания полиакрилонитриловых волокон (Procédé pour la teinture et l'impression de fibres polyacryliques, teintures et impressions obtenues par ce procédé) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1092828, 27.04.55 [Teintex, 1955, 20, №12, 1005 (франц.)]

Крашение или печатание полиакрилонитриловых волокон производят красителями, не содержащими кислотных групп, придающих им растворимость, и состоящими из 6-членного ароматич. цикла, связанного группой —N=N— или —NH— с 5- или 6-членным циклом. В молекуле этих красителей содержится, по крайней мере, одна аминогруппа (первичная или вторичная) и, по крайней мере, один заместитель с мол. весом ⩾17, связанный с одним из вышеуказанных циклов. В качестве примеров указаны: 3- или 4-хлор-

2′,4′-диамино-1,1′-азобензол и 4-метил-2′,4′-диамино-1,1′-азобензол. О. Славина

2251 П. **Состав для пигментной печати и покрытий на волокнистых материалах** (Zubereitung für die Herstellung von Pigmentdrucken und Überzügen auf Fasermaterialien) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Швейц. пат. 304693, 1.04.55 [Chimia, 1955, **9**, № 8, 194 (нем.)]

Состав содержит в качестве связующего в-ва водн. суспензии полимеров с реакционноспособными атомами H, продукт неполной конденсации и полифункциональные соединения, образующие при полимеризации сетчатую структуру. О. Славина

2252 П. **Способ печатания на ацетилцеллюлозных и полиамидных волокнах** (Procédé de production d'impressions sur fibres d'acètyl-cellulose et de polyamides) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Франц. пат. 1093894, 10.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 164 (франц.)]

Равномерную печать с хорошей прочностью на указанных волокнах получают с помощью диазоаминосоединений, образуемых из оксидиалкиламинов (напр., диэтаноламина, метилэтаноламина) и диметиламида или диэтиламидов диазотируемой 1-амино-2-метоксибензол-5-сульфокислоты совместно с азосоединениями, обычно применяемыми для получения ледяных красителей. Проявление азокрасителя производят нейтр. запариванием с последующей обработкой к-той. О. Славина

2253 П. **Огнестойкая и водостойкая ткань. Цуда** (Fire- and water-resistant cloth. Tsuda Tsuneo). Япон. пат. 5400, 19.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14236 (англ.)]

На ткань наносят смесь кристаллич. остатков, полученных от экстракции ДДТ (содержание Cl 51%), хлорированных парафинов и Sb_2O_3 (в соотношении 20 : 30 : 10) с CCl_4. Ткань теряет способность к горению благодаря выделению невоспламеняющегося газа SbOCl, образующегося при взаимодействии HCl, выделяемой ДДТ, с парафином и Sb_2O_3 при повышенных т-рах. Г. Марголина

2254 П. **Способ обработки текстильных материалов. Близ, Крук, Марш** (Procédé de traitement de produits textiles et produits résultant de la mise en œuvre de ce procédé. Blease Ronald A., Crook Alan, Marsch John T.) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd]. Франц. пат. 1070512, 28.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 313 (франц.)]

Ткань из регенерированной целлюлозы обрабатывают водн. р-ром продукта неполной конденсации аминоальдегидной смолы (напр., мочевиноформальдегидной или меламиноформальдегидной), содержащим также катализатор, способный выделять к-ту (напр., соль аммония или амина с минер. к-той). Пропитанную ткань нагревают 3—5 мин. при 160—180° для конденсации смолы, а затем нагревают в атмосфере, содержащей не менее 20% перегретого водяного пара. Последняя операция повышает прочность волокна к трению. С. Савина

2255 П. **Способ обработки текстильных изделий из ацетилцеллюлозы** (Procédé de traitement des articles textiles en acétate de cellulose) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1091025, 6.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 174 (франц.)]

Для устранения матирования и сохранения блеска изделий из ацетилцеллюлозы во время водн. обработки при повышенной обработку ведут в присутствии щавелевой к-ты в кол-ве 0,5—10 *г/л* (обычно 1—2 *г/л*) при т-ре 85—105°. О. Славина

2256 П. **Получение утяжеленных текстильных волокон. Каньяссо** (Fibres textiles chargées et leur fabrication. Cagnasso A.). Франц. пат. 1092548, 21.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 171 (франц.)]

Текстильные материалы для придания им износоустойчивости обрабатывают теплым водн. колл. р-ром одного или нескольких минер. в-в, поверхностноактивного в-ва и р-ром или суспензией силиката (напр., силиката натрия), к которой может быть добавлено небольшое кол-во искусств. смолы. Напр., состав может содержать в необходимых соотношениях: колл. слюду, колл. асбест, водн. эмульсию поливинилхлорида, мочевиноформальдегидную смолу, силикат натрия и окись этилена, конденсированную с сульфированным лауриловым спиртом. Материал обрабатывают в ванне, содержащей 10% этого состава и 90% воды при 35—40°, затем сушат при т-ре 80—150°, в зависимости от природы волокна. О. Славина

2257 П. **Способ обработки текстильных материалов. Аккави** (Procédé de traitement des textiles et tissus obtenus par ce procédé ou procédé similaire. Akkawi Sony-Jean). Франц. пат. 1093238, 2.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 993 (франц.)]

Обработка текстильных материалов, особенно из полиамидных волокон, состоит, в основном, из следующих операций: а) набухания в ванне, содержащей продукт конденсации окиси этилена с алкилфенолом или фенолом; б) расшлихтовки, которая может быть осуществлена в указанной ванне; в) матирования мочевиноформальдегидной или виниловой смолой, уксусной к-той или сульфатом Al, которое также может быть осуществлено в ванне для набухания; г) фиксирования при ~120°; д) крашения при 80—85°. О. Славина

2258 П. **Способ орнаментации ворсовых тканей и получаемые при этом новые изделия** (Procédé d'ornementation de tissu à poil et produit nouveau en résultant) [Manufactures de Velours et Peluches J. B. Martin et Cie]. Франц. пат. 1078208, 16.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 499 (франц.)]

Ткань в местах, на которые должен приклеиваться ворс, покрывают клеящим в-вом, после чего ворс наносят электростатич. методом. Расстояние между тканью и электродами, несущими ворс, подбирается таким образом, чтобы обеспечить вертикальную (по отношению к поверхности ткани) ориентировку ворсинок до их приклеивания. Л. Беленький

2259 П. **Способ обработки изделий с негладкой поверхностью** (Procédé de traitement d'articles à surface étendue) [A.-G. Cilander]. Франц. пат. 1080786, 13.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 635 (франц.)]

Тканям из полиамидных, полиакрилонитриловых, поливиниловых или полиэфирных волокон придают постоянный эффект гофрирования, крепирования и т. д. и изменяют их внешний вид путем изменения преломляющей способности поверхности этих изделий. Для этого деформируют поверхность обрабатываемого изделия и изменяют ее в процессе какой-либо операции (по меньшей мере на отдельных участках изделия) посредством твердых, жидких или газообразных в-в, таких как р-рители или в-ва, вызывающие набухание синтетич. полимеров, из которых изготовлены изделия. Для полиамидных тканей, напр., такая обработка производится р-ром серной к-ты (20—60° Bé) при т-ре от —30 до +80°, а для полиакрилонитриловых тканей — р-ром азотной к-ты (35—44° Bé) при т-ре от —20 до +60°. Д. Кантер

2260 П. **Способ пропитки тканей, сообщающий волокнам бактерицидные и инсектицидные свойства. Пихльмайер** (Nouveaux procédés permettant de réaliser l'impregnation des tissus dans le but de les parfumer et de leur donner des propriétés bactéricides et insecticides et nouveaux produits en résultant. Pichlmayr H.). Франц. пат. 1084060, 17.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 587 (франц.)]

К дисперсиям смол, обычно применяемых для пропитки тканей, напр. поливинилацетата, добавляются следующие в-ва: а) не растворимый в воде пластификатор (типа дибутилфталата, бензилбутилфталата или диметилгликольфталата) и трикрезилфосфат или дибутилфосфат; б) одно или несколько в-в, растворенных в пластификаторе и представляющих собой бактерицидные или инсектицидные средства; в) иногда метилцеллюлоза. С. Савина

2261 П. **Устойчивые к плесени текстильные изделия и процесс их изготовления. Уэйк** (Mildew resistant textile products and processes for preparing them. Weick Arthur C.) [Pacific Mills.]. Пат. США 2698263, 28.12.54

Предлагается устойчивая к плесени текстильная ткань, предназначенная для изготовления подкладки для обуви; она не токсична при соприкосновении с кожей. Ткань пропитывают масляным р-ром 8-оксихинолинолята Cu, мылуют, промывают и пропитывают молочнокислым фенилмеркуртриэтаноламмонием. К. Бокарев

2262 П. **Усовершенствование способа устранения раздергивания нитей обрезанных краев ткани, например при вырезывании образцов** (Perfectionnements apportés aux moyens pour empêcher les coupes de tissu, telles que les échantillons, de s'effilocher) [Vente des Tissus Chotard]. Франц. пат. 1075618, 19.10.54 [Teintex, 1955, 20, № 5, 399 (франц.)]

На края ткани наносят пульверизацией в-ва, фиксирующие отдельные нити, затем быстро сушат. Применяют р-ры полиакриловой или метакриловой к-т, их эфиров или нитрилов в органич. р-рителях, напр. этил- или бутилацетате, толуоле или ксилолах. О. Славина

2263 П. **Водная устойчивая эмульсия (типа масло в воде) связующих веществ, ее получение и применение** (Émulsion aqueuse stable de liants, du type huile-dans-eau, sa préparation et son emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1095071, 26.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1009 (франц.)]

Указанная эмульсия, применяемая в качестве связующего в крашении и печатании текстильных материалов пигментами, состоит из следующих компонентов: 1) внутренней фазы, представляющей собой эластомер, напр. натуральный каучук; 2) второй внутренней фазы из термореактивного, маслорастворимого аминопласта, напр. продукта конденсации аминотриазина, меламина, бензогуанамина или мочевины с CH_2O; эту смолу модифицируют спиртом, который практически не смешивается с водой, напр. бутанолом; 3) внешней водн. фазы, содержащей: а) растворенный казеин, получаемый осаждением обезжиренного молока к-той, б) иногда растворимый карбамид, производящий гидротропное действие, и (или) окись этилена для придания казеиновому р-ру устойчивости по отношению к CH_2O и в) иногда различные добавки, напр. красители, пигменты, утяжелители, пластификаторы, смягчители, вулканизирующие, отверждающие и (или) гидрофобные в-ва. О. Славина

2264 П. **Способ получения растворимых в холодной воде, устойчивых к солям и щелочам продуктов из муки плодов рожкового дерева** (Verfahren zur Herstellung eines kaltwasserlöslichen, salz- und alkalibeständigen Produktes aus Johannisbrotkernmehl) [Diamalt A.-G.]. Швейц. пат. 297405, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 460 (нем.)]

Для получения загустителя для печатания и шлихтования природных и искусств. волокон муку этерифицируют галоидуксусной к-той (напр., $CH_2ClCOOH$) или ее солью в присутствии воды, водорастворимого, препятствующего набуханию органич. р-рителя (напр., спирта или ацетона), и щелочи. О. Славина

2265 П. **Заменители глицерина, применяемые при крашении и печатании. Герстнер** (Glyzerinersatzprodukt für die Färberei und Druckerei. Gerstner Herbert). Пат. ФРГ 911724, 17.05.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 12, 1198 (нем.)]

В качестве указанных заменителей применяют производные тиомочевины, имеющие не менее одной ROH-группы (R — замещ. или незамещ. углеводородный остаток с 2—4 атомами C), или соединения, способные превращаться в указанные тиомочевины. Б. Шемякин

2266 П. **Непылящие производные крахмала** (Free-flowing starch derivative) [National Starch Products, Inc.]. Англ. пат. 717901, 3.11.54 [J. Text. Inst., 1955, 46, № 4, A262 (англ.)]

Непылящие в сухом состоянии и устойчивые к смачиванию водой производные крахмала получают обработкой крахмала в щел. среде замещ. циклич. ангидридом дикарбоновой к-ты (напр., янтарной или глутаровой) с последующей обработкой полученного моноэфира крахмала соединением поливалентного металла (напр., солью Al, Fe, Ca, Sr или Ba). Новый продукт получается в виде гранул и применяется как матирующее средство для ацетилцеллюлозы (добавление его в прядильный р-р), а также в качестве водоупорной шлихты и отделки. З. Панфилова

2267 П. **Матирующее средство для искусственных волокон** (Agent de matage pour fibres artificielles) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1091954, 18.04.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1009 (франц.)]

Новое матирующее средство, преимущественно, для поверхностного матирования, состоит из водн. суспензии окислов металлов, напр. двуокиси титана, глинозема или окиси циркония, полученных гидролизом в газообразной фазе соответствующих летучих галоидных соединений. Эти окислы получают в форме аэрозолей и выделяют в форме аэрогелей. Частицы этих окислов в водн. суспензии имеют размеры < 100 *мμ*. Водн. суспензии их устойчивы и частицы фиксируются волокном без добавления вспомогательных веществ. О. Славина

2268 П. **Водные дисперсии N-алкоксиметилполиамидов и их применение** (Aqueous dispersions of N-alkoxymethyl polyamides and their application) [E. I. Du Pont de Nemours & Co.]. Англ. пат. 722774; 723952, 26.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 5, 256 (англ.)]

Водные дисперсии N-алкоксиметилгексаметиленадипинамидов получают с помощью солей азотсодержащего основания и к-ты с константой диссоциации для первого (или единственного) атома $H \geq 1 \cdot 10^{-5}$ при 25° и с т. разл. $< 170°$ (напр., цитрата аммония). Продукты отверждаются при нагревании и используются в текстильной промышленности. А. Дабагова

См. также: Исслед. хлопкового волокна 2678; шелка 1125. Изучение процесса мерсиризации 1163. Обработка сточных вод шерстомоек 1851.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

2269. **Теория детонации твердых взрывчатых веществ. Швейкерт** (Theorie der Detonation fester Sprengstoffe. Schweikert Gustav), Explosivstoffe, 1955, 3, № 12, 197—200; 1956, 4, № 1, 10—14 (нем.)

Теоретическое исследование процесса детонации твердых взрывчатых в-в с точки зрения ранее разра-

ботанной автором молекулярно-кинетич. теории горения колл. порохов. Приведены ур-ния, позволяющие рассчитать т-ру, скорость и давление детонации, а также величины, характеризующие на примере пикриновой к-ты состояние продуктов взрыва позади реакционной зоны. М. Фишбейн

2270. **Изучение взрываемости гидроперекиси кумола. Ле-Ру** (Aptitude à l'explosion de l'hydroperoxyde de comène. Le Roux Albert), Mém. poudres, 1955, **37**, 49—58 (франц.)

Показано, что во время нагревания гидроперекиси кумола при пониженном давлении происходит дистилляция продуктов разложения по мере их выделения и эта р-ция никогда не переходит в детонацию. При нагревании 20 *г* 86%-ной гидроперекиси в калориметрич. бомбе при начальном давл. в 2 *мм*, погруженной в масляную баню, нагретую до 190° в течение 20 мин., произошло частичное разложение, в результате которого образовались в основном ацетон, диметилфенилкарбинол и тяжелый остаток, а также газообразные продукты, содержащие CO, CO_2, этиленовые углеводороды, H_2 и CH_4 при полном отсутствии кислорода. М. Фишбейн

2271. **Взрывчатые вещества, изготовляемые в Болгарии и применяемые для работ в шахтах, карьерах и в строительстве. Жечева, Бырлиев** (Взривни вещества, произвеждани у нас и употребявани в мините, кариерите и строителството. Жечева Димка, Бърлиев Александър), Тежка промишленост, 1955, **4**, № 11, 40—46 (болг).

Описаны болгарские взрывчатые в-ва, применяемые для открытых работ и для работ в шахтах как опасных, так и неопасных по газу и пыли. Приведены наименования взрывчатых в-в, их состав, работоспособность. Указаны требования, предъявляемые к ним, установленные на основании результатов их практич. испытания. М. Фишбейн

2272. **Определение удельной поверхности нитроцеллюлозы. Ронсен** (Mesure de la surface spécifique des nitrocelluloses. Ronssin Stanislas), Mém. poudres, 1955, **37**, 85—96 (франц.)

Доказана возможность применения метода и несколько измененного аппарата Ригдена, обычно используемого для измерения уд. поверхности порошкообразных в-в, для определения уд. поверхности нитроцеллюлозы. Метод позволяет классифицировать нитроцеллюлозы по величине их уд. поверхности и контролировать процесс их измельчения. М. Фишбейн

2273. **Взрывные свойства трех ароматических нитросоединений. Медар** (Propriétés explosives de trois dérivés nitrés aromatiques. Médard Louis), Mém. poudres, 1955, **37**, 25—34 (франц.)

Определялись взрывные свойства (уд. работоспособность, чувствительность к инициирующему импульсу, чувствительность к удару, скорость детонации и др.): гексанитродифениламина (гексила), тринитрорезорцина и тринитрофенетола. Кроме того, исследовалась сенсибилизация тротила гексилом и физиологич. действие гексила, чувствительность к удару тринитрорезорцината в зависимости от степени его чистоты и свойства смесей тринитрофенетола с гексогеном и нитратом аммония. М. Фишбейн

2274. **Изучение термической стойкости пентрита. Метод определения периода индукции взрыва. Шамгар, Гродзинский** (Étude de la résistance au chauffage des penthrites par la méthode des périodes d'induction de l'explosion. Shamgar A., Grodzinsky J.), Mém. poudres, 1955, **37**, 111—119 (франц.)

Описан хорошо воспроизводимый метод определения периода индукции взрыва в запаянных ампулах с точки зрения пригодности его для исследования термич. стойкости пентрита. Доказано, что предлагаемый метод пригоден для этой цели, так как полученные результаты находятся в полном соответствии со степенью чистоты этого взрывчатого в-ва. Способ стабилизации пентрита в кислой среде позволяет получить очень стойкий продукт по этой пробе. М. Фишбейн

2275. **Перекристаллизация пентрита для применения его при изготовлении детонационных шнуров. Траншан** (Recristallisation de la penthrite pour cordeaux détonants. Tranchant Jean), Mém. poudres, 1955, **37**, 121—126 (франц.)

В однолитровом стакане, снабженном мешалкой, делающей 400—500 об/мин., суспендируют 60 *г* сырого пентрита в 400 *мл* воды, содержащей 0,1% эмульгатора (эмульфора CO10), после чего приливают 100 *мл* нитрометана и нагревают при перемешивании до полного растворения в нем пентрита. Добавив затем 8 *г* сульфата натрия, отгоняют азеотропную смесь нитрометана с водой, отфильтровывают и промывают осадок. Пентрит получается с хорошим выходом в виде игольчатых кристаллов гексагональной формы. М. Фишбейн

2276. **Способы получения и свойства гексогена. Майер** (Über Hexogen, seine Fabrikationsmethoden und Eigenschaften. Mayer J.), Explosivstoffe, 1954, № 7/8, 83—85 (нем.)

Обзор. М. Ф.

2277. **Производство тетрила. Часть I. Способ получения динитрометиланилина. Иссуар, Пферцель, Бюрле** (Étude sur la préparation du tétryl. I-e part. Préparation de la dinitrométhylaniline. Issoire Jean, Pfertzel Roger, Burlet Germaine), Mém. poudres, 1955, **37**, 7—18 (франц.)

Описан промышленный способ получения динитрометиланилина — промежуточного продукта в произ-ве тетрила путем конденсации динитрохлорбензола с монометиламином в водн. среде с выходом 99% по отношению к динитрохлорбензолу. В приложении дан метод определения содержания органич. хлора в динитрометиланилине и динитрохлорбензоле. М. Фишбейн

2278. **Изучение свойств циклотриметилентринитрозамина. Медар, Дютур** (Étude des propriétés de la cyclo-triméthylène-trinitrosamine. Médard Louis, Dutour Maurice), Mém. poudres, 1955, **37**, 19—24 (франц.)

Определялись физ. и взрывные свойства (насыпная плотность и плотность при прессовании, чувствительность к инициирующему импульсу, чувствительность к удару, удельная работоспособность, скорость и расстояние передачи детонации), т-ра плавления смесей с тринитротолуолом, а также влияние на его стойкость металлов, пикриновой к-ты, т-ры (разложение во время медленного нагревания от 105 до 170°, взрыв при быстром нагревании от 110 до 300°). Показано, что циклотриметилентринитрозамин представляет собой недорогое мощное бризантное взрывчатое в-во со скоростью детонации 7800 *м/с*, обладающее малой чувствительностью к удару. Недостаток его — высокая чувствительность к действию к-т. М. Фишбейн

2279. **Измельчение пироксилина. Улучшение техники измельчения и сравнительное исследование аппаратов, применяемых для этой цели. Гризон, Кеншон** (Le pilage du coton-poudre. Amélioration des techniques de pilage et comparaison des appareils de pilage. Grison Emmanuel, Quinchon Jean), Mém. poudres, 1955, **37**, 59—84 (франц.)

Исследовалась пригодность различных размольных аппаратов, применяемых в бумажной пром-сти, для измельчения пироксилина. Показано, что частичный распад молекул, происходящий во время стабилизации его при высокой т-ре (120°), значительно облегчает его измельчение. Применяя же наиболее рациональные аппараты, можно уменьшить расход энергии на 200 *квт*. М. Фишбейн

2280 П. **Пластический, не слеживающийся взрывчатый состав и способ его изготовления. Кистяковский, Уэлтман, Мак-Дугалл, Айстер** (Plastic nonhardening explosive composition and method of forming same. Kistiakowsky George B., Weltman Clarence A., MacDougall Duncan P., Eyster Eugene H.) [Government of the United States, as represented by the Secretary of War]. Канад. пат. 509950, 8.02.55

Указанный состав содержит 80—95% циклонита и 5—20% высокополимеризованного масла, в частности рапсового, спермацетового, или петролатума, подвергнутых действию тихого разряда (вольтолевые масла). М. Фишбейн

2281 П. **Получение гелей из горючих жидких углеводородов с применением ланостерола. Ватерродт** (Gel formation by use of lanosterol. Vaterrodt Peter) [Botany Mills, Inc.]. Пат. США 2799782, 4.10.55

Для превращения жидких горючих в гели типа напалма, пригодные для снаряжения им зажигательных бомб, какие-либо предельные углеводороды (гексан, гептан, октан), ароматич. углеводороды (бензол), нефть или продукты ее переработки (газолин) нагревают с 8—15% ланостерола. В зависимости от кол-ва взятого ланостерола получают продукты различной консистенции. М. Фишбейн

2282 П. **Способ стабилизации нитроцеллюлозы. Вальтер, Хехлер** (Verfahren zum Stabilisieren von Nitrocellulose. Walter Paul, Hechler Georg) [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 929176, 20.06.55

Нитроцеллюлозу с содержанием N 13,25% подвергают варке под давл. 0,5 *ат* в воде в присутствии 0,1% какого-либо смачивающего в-ва, в частности высокомолекулярных продуктов конденсации окисей этиленовых углеводородов или жирных к-т с продуктами расщепления белков. М. Фишбейн

2283 П. **Патроны взрывчатых веществ с оболочкой и способ их изготовления. Орт, Дильс** (Mantelpatrone und Verfahren zu ihrer Herstellung. Orth Hermann, Diels Albert) [Poudreries Réunies de Belgique, Soc. An.]. Пат. ФРГ 915551, 31.01.55

Пламягасящие материалы, как напр. $NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$, NaCl или их смеси с бентонитом или пластич. глиной, употребляют для прессования и получения затвердевшей оболочки, которая заполняется порошкообразным или пластич. взрывчатым в-вом. Полученные патроны покрывают слоем каких-либо водоотталкивающих в-в, как, напр., парафина, ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида и многократно обертывают бумагой, что предохраняет их от повреждений во время хранения. М. Фишбейн

2284 П. **Электрокапсюль-детонатор с приспособлением, защищающим его от взрыва, вызываемого случайно прошедшим через него электрическим током. Верейде, Платоу** (Gegen unbeabsichtigte, durch elektrische Ströme verursachte Explosionen gesicherte, elektrische Spreng kapsel. Wereide Thorstein, Platou Eilif) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Швейц. пат. 297846, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5224 (нем.)]

Для защиты капсюля-детонатора от действия атмосферных разрядов обматывают провод, подводящий к нему электрич. ток, металлич. фольгой. Эту обмотку изолируют от провода и присоединяют к металлич. гильзе, создавая таким образом нечто вроде «Фарадеевой клетки». М. Фишбейн

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

2285. **Силиконы в химической и фармацевтической промышленности. Диксит** (Silicones in chemical and pharmaceutical industries. Dixit G. K.). Indian J. Pharmacy, 1955, 17, №6, 116—120 (англ.)

Своеобразные свойства жидких силиконов (I) — устойчивость к Cl, HNO_3, HCl, NaCl, SO_2 и 30%-ной H_2SO_4, широкие пределы вязкости от 0,65 до 1 000 000 *сст* при 20°, отсутствие изменения вязкости после соприкосновения с Fe, латунью, припоями, Pb и Al при 160° в течение 96 час., хорошие диэлектрич. свойства и т. п. не только позволили внедрить их в хим. пром-сть, но вызывают все больший интерес к ним в фармакологии, физиологии и клинич. медицине. I следует заменять по возможности минер. масла, разрушающие витамины A, D, E и K, разлагающиеся в легких и вызывающие фиброзы, хронич. пнеймониты и действующие как слабительные средства. Микроскопич. исследования тканей сердца, легких, селезенки, почек, надпочечников, желудка и кишечника подопытных крыс показали отсутствие патологич. изменений при пероральном применении I, которые проходят через кишечный тракт неизмененными и не поглощаемыми. Подкожные и внутривенные инъекции I, кроме гексаметилдисилоксана, не показали нежелательных явлений. I обволакивают тонкой пленкой кровяные тельца, причем не препятствуют обмену O_2 и CO_2. Накожное применение I не вызывает раздражения у крыс; при лечении ожогов I защищают от доступа O_2, предохраняют от ожогов при УФ-облучении, не задерживая УФ-лучей. Будучи хим. инертными, I не являются терапевтич. в-вами и поэтому могут применяться в случаях, когда противопоказано применение животных жиров, растительных масел, углеводородов, спиртов и пр. I могли бы сообщать протрагирующие свойства антибиотикам, гормонам и т. п. I, обладающие противопенистым действием, применяют для лечения рогатого скота: при вздутиях, наблюдающихся после неумеренного поедания корма, содержащего сапонины. Смазывающее действие и термич. устойчивость I позволяют успешно применять их для смазывания и стерилизации шприцев и хирургич. инструментов, избегая внесения инфекции при смазывании другими, нетермостойкими веществами. Ю. Вендельштейн

2286. **Получение хлоргидрата котарнина из отходов при приготовлении настойки и экстракта опия. Георгиу, Ионеску-Матиу, Зотта** (Obtinerea clorhidratului de cotarnină prin utilizarea deşeului de la prepararea tincturilor şi extractului de opiu. Gheorghiu A., Ionescu-Matiu Elena, Zotta V.), Farmácja (Romín.), 1956, 4, № 1, 43—47 (рум.; рез. русс., франц.)

Из отходов при приготовлении настойки и экстракта опия был получен и очищен наркотин (выход 90%), при окислении которого был выделен котарнин (выход 83—85%) и его хлоргидрат (выход 78%). Константы выделенных в-в отвечают указанным в литературе. Стоимость полученного хлоргидрата котарнина в 10 раз меньше импортируемого. Технологич. лабор. процесс осуществлен в обычной аппаратуре, с применением доступных р-рителей, которые могут быть регенерированы. Н. Медалховская

2287. **Никотиновая кислота и ее соединения. Тёйбер** (Die Nicotinsäure und ihre Verbindungen. Teuber Wolfgang), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 2, 33—35 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

2288. **О получении биологически активных лекарственных веществ и кормовых продуктов из лесных отходов. Солодкий Ф. Т.,** Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 135—144

2289. Настойки, приготовляемые на лекарственном растительном сырье, содержащем сапонины. Станчиу, Брэйляну, Исбэшеску (Tincturi din droguri cu saponine. Stanciu N., Brăileanu C., Isbășescu C.), Farmacia, 1955, 3, № 3, 35—42 (рум.; рез. русс., франц.)

Местное лекарственное растительное сырье, содержащее сапонины, может с успехом заменить импортное. При приготовлении настоек лучшие результаты получены при извлечении 60° спиртом. Качество полученных настоек устанавливали путем определения гемолитич. показателя. Сапонины, получаемые из гипсофилия, могут быть использованы для приготовления лекарств как для внутреннего, так и наружного применения. Н. Медзыховская

2290. Устойчивость кристаллического и аморфного пенициллина при различной температуре. Климов А. Н., Жукова Е. Н., Аптеч. дело, 1955, 4, № 2, 27—31

Исследовалась термостабильность отечественных препаратов кристаллич. I и аморфного I (пенициллин-I), хранившихся в течение двух лет в различных температурных условиях. Активность препаратов определялась алкалиметрич, йодометрич., колориметрич. и биологич. методами. Кристаллич. Na-соль II (бензилпенициллин-II), хранившаяся 2 года при 0 и 20°, полностью сохраняет первоначальную активность. Хранение при 37 и 60° снижает активность препарата на 7 и 11%, соответственно. Активность кристаллич. новокаиновой соли II (хранение при 37°) и Al-соли II (хранение при 60°) за 2 года не изменилась. Na-соли аморфного I инактивируются уже при 0°; за 4—5 месяцев хранения при 37°, или одного месяца при 60°, разрушается около половинного кол-ва I (первоначальная активность 1000—1200 *ед/мг*). Скорость инактивации замедляется при добавлении к Na-соли аморфного I безводн. $MgSO_4$ и цитрата натрия. О. Черноцов

2291. Ацетат калия в качестве реактива для получения кристаллической K-соли пенициллина. Ма Юй-чэн (用醋酸鉀作爲製備青黴素鉀鹽的結晶反應劑 馬譽徵), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 1, 15—23 (кит.; рез. англ.)

Приведен краткий обзор методов очистки и получения солей пенициллина, причем проведено сравнение методов и обсуждены технич. требования для промышленного произ-ва. Насыщ. р-р ацетата K в спирте был предложен (впервые в 1949 г.) для получения K-пенициллина; при непосредственном осаждении кристаллич. соли из экстрактов в органич. р-рителе получают выход 70%, а при использовании азеотропной перегонки — 90%. Подробно описаны опыты, поставленные для проверки метода и описаны условия его применения в производстве. Ю. Вендельштейн

2292. Лечебное действие растительных масел после термической реакции с металлическим магнием и кальцием. Кубич, Масяк (Spostrzeżenia o działaniu leczniczym olejów roślinnych po reakcji termicznej z metalicznym magnezem i wapniem. Kubicz Józef, Masiak Michał), Acta polon. pharmac., 1955, 12, № 1, 17—21 (польск.; рез. русс., англ.)

При нагревании сырого льняного масла с опилками металлич. Mg возрастает значение йодного числа и содержание Mg в масле; обработанное таким образом масло оказывает сильное влияние на заживление ран. Контакт сырого льняного масла с металлич. Ca при комнатной т-ре повышает содержание Ca в масле; обогащенное Ca масло эффективно при лечении некоторых форм экземы. А. Травин

2293. О применении силиконового масла в качестве противосклеивающего средства при изготовлении таблеток. Мерц (Über die Verwendung von Silikonöl als Gegenklebemittel bei der Herstellung von Tabletten. Merz Walter), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, 95, № 52, 1243 (нем.)

Предложена замена применяемых обычно при прессовании таблеток стеаратов и масла какао силиконовым маслом. Напр., при прессовании смеси 10 *кг* сахарной массы и 20 *г* силиконового масла не наблюдается «склеивания» сахарной массы и забивания формы. Таблетки легко отходят от пуансона и не имеют постороннего вкуса и запаха. Ю. Вендельштейн

2294. Качественный контроль фармацевтических препаратов. Карим (Qualitative control of pharmaceuticals. Karim M. A.), Industr. Recorder, 1955, 4, № 3, 199—200 (англ.)

В начальной стадии произ-ва фармацевтич. препаратов (I) важным является контроль щелочности воды, обусловленной растворимостью стекла, присутствие хлоридов, сульфатов, железа и других в-в в дистилл. воде, pH дистилл. воды, а также стандартизации употребляемых реактивов и аппаратуры. Анализ сырья проводится методами качеств. и колич. анализа. Готовые I анализируют хим., физ.-хим., биологич., бактериологич. методами анализа. Последние два метода при случаях, когда исключено применение двух первых методов. Хим. колич. анализ проводится объемным, весовым, газометрич. и электрометрич. методами. Физ.-хим. анализ включает оптич., рефрактометрич., электрометрич. и колориметрич. методы. Токсичность или фармакологич. действие I на живые организмы проверяется методом биологич. и микробиологич. анализа. Готовый I испытывается на стерильность. Перечислены основы методов анализа и принципы их применения. В. Иванова

2295. Применение микрометодов Кофлера при контроле лекарств. II. Определение химических лекарственных веществ, приведенных в списке первого дополнения к Чехословацкой фармакопее первого изд. I. Секера, Крачмар (Použití koflerových mikrometod v kontrole léčiv. II. Identifikace chemických léčiv oficinálnìch v ČsL I-Dopl. I. Sekera Aleš, Kráčmar Josef), Českosl. farmac., 1955, 4, № 5, 232—233 (чеш.; рез. русс., англ.)

У 19 хим. лекарственных в-в, приведенных в списке 1-го дополнения к Чехословацкой фармакопее 1-го издания, были микрометодом Кофлера определены т-ры плавления, величины рефракции и т-ры плавления эвтектич. смесей их с другими в-вами. Полученные результаты приведены в 3 таблицах. Часть I, см. РЖХим, 1956, 69735. В. Уфимцев

2296. О применении методов хроматографии на бумаге в фармацевтической практике. Науман (Über die Anwendung papierchromatographischer Methoden in der pharmazeutischen Praxis. Naumann H.), Pharmazie, 1955, 10, № 6, 372—379 (нем.)

Обзор работ по применению методов хроматографии на бумаге для идентификации растительных тинктур и экстрактов, галеновых препаратов (ревень, глюкозиды горчичных масел), препаратов морфина (дроморан, дилаудид и пр.), сульфонамидов, производных барбитуровой к-ты (эйнаркон, наркопумаль, эпиван, нокталь, фанодорм, люминал, веронал), местных анестетиков (новокаин, бутеллин, кокаин, ортоформ, анестезин, пантокаин, фаликаин, холокаин), симпатикомиметиков (симпатол, *l*-адреналин, суприфен, веритол, *l*-эфедрин, первитин, аналоги фенилэтиламина, производные фентиазина, кардиазол) и различных комбинаций лекарственных в-в. Ю. Вендельштейн

2297. Контроль препаратов полиэлектролитов для парентерального применения с помощью пламенного фотометра. Хершенсон, Смит (Production control of polyelectrolyte parenterals with a flame photometer. Hershenson Harold,

Smith Donald F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 12, 731—735 (англ.)

Описано оборудование для быстрого и точного колич. определения Na, K и Ca и полуколич. и качеств. определения Mg в р-рах полиэлектролитов с помощью спектрофотометра Бекмана. Ю. Вендельштейн

2298. Термическая реакция ацетилсалициловой кислоты. Вукчевич-Ковачевич (O termijskoj reakciji acetilsalicilne kiseline. Vukčević-Kovačević V.), Farmac. glasnik, 1954, 10, № 12, 506—512 (хорв.; рез. англ.)

Для контроля чистоты аспирина (I), вместо т-ры плавления, которая зависит от скорости нагревания, предложено применять цветную р-цию с $FeCl_3$, достаточно чувствительную, чтобы обнаружить в I небольшие примеси салициловой к-ты (II). Для идентификации I предложено использовать его термич. разложение: в закрытый пробкой прибор, стенки которого предварительно смочены конц. H_2SO_4, вносят 0,01—0,03 *г* I и нагревают на малом пламени до появления белых паров, затем нагревание прерывают, и возобновляют его по мере надобности, от времени до времени открывают пробку, чтобы дать выход парам уксусной к-ты. На стенках сосуда оседают хорошо образованные кристаллы сублимированной II, которую идентифицируют обычным образом. А. Травин

2299. Способ определения натриевой соли стибоглюконовой кислоты. Сунь Чжэнь-ци, Тан Тэн-хань (關於葡萄糖酸銻鈉的含量測定. 孫振圻, 湯騰漢), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 2, 133—136 (кит.; рез. англ.)

Разработан простой и быстрый способ определения Na-соли стибоглюконовой к-ты (I). 0,2 *г* I растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют к 2,5 *г* KJ в 50 *мл* 3 н. HCl и оставляют стоять в темноте 30 мин., выделившийся J_2 титруют 0,1 н. тиосульфатом в присутствии крахмала (1 *мл* $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 6,088 *мг* Sb). Образующаяся Sb^{3+} дает с избытком KJ ярко-желтое окрашивание р-ра вследствие образования комплексной соли, но это не мешает определению конца титрования. В. Уфимцев

2300. Колориметрическое определение 3-(1-фенилпропил)-4-оксикумарина. Беднарж (Kolometrické stanovení 3-(1′-fenyl-propyl)-4-oxykumarinu. Bednář Jiří), Českosl. farmac., 1956, 5, № 1, 26—27 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Метод колориметрич. определения 3-(1′-фенилпропил)-4-оксикумарина (маркумар) основан на р-ции его с диазотированным *n*-нитранилином в среде CH_3COONa. Образующийся желтый продукт после подкисления полностью переходит в бензол. Интенсивность окраски бензольного р-ра определяется фотометрически. Метод можно применять для прямого определения маркумара в таблетках. Экстрагирование активного в-ва проводится р-ром CH_3COONa. Н. Медзыховская

2301. Контроль содержания алкалоидов спорыньи. Часть 2. Пём (Die Kontrolle der Mutterkornalkaloide. 2 Teil. Pöhm Maximilian), Österr. Apoth.-Ztg., 1954, 8, № 46, 712—713 (нем.)

Предложен способ, позволяющий отличать природные алкалоиды (I) спорыньи от их дигидропроизводных (II). Он основан на цветной р-ции I и II с *n*-диметиламинобензальдегидом (III). К р-ру алкалоидов (5—10 *мг* в 100 *мл*) прибавляют двойной объем р-ра III (приготовленного по британской фармакопее). II дают с реактивом чистое синее окрашивание; в присутствии примеси I окраска содержит слабые красноватые компоненты. Исследуя окрашенный р-р при помощи спектрофотометра, колориметра или фотометра с подобранными соответствующим образом светофильтрами, можно по величине экстинкции судить о характере присутствующих алкалоидов. Алкалоиды, подвергшиеся более глубокому восстановлению (с полностью или частично гидрированным индольным циклом), цветной р-ции в описанных условиях не дают. Часть I см. РЖХим, 1955, 41490. А. Травин

2302. Колориметрическое определение кофеина. Грунтова (Kolorimetrické stanovenie kofeinu. Gruntová Zora), Farmácia, 1955, 24, № 5, 140—143 (словац.; рез русс., нем.)

Точный и достаточно быстрый метод определения кофеина (I) осуществляется следующим образом: I в разб. H_2SO_4 обрабатывают избытком фосфорномолибденовой к-ты, выпавший осадок промывают, растворяют в небольшом кол-ве 0,5 н. NaOH, разбавляют водой и в р-ре определяют фосфор колориметрически. Н. Медзыховская

2303. Химические способы определения антибиотиков. II. Колориметрическое определение окситетрациклина. Какэми, Уно, Самэдзима (抗菌性物質の化學的定量法. 第 2 報. オキシテトラサイクリンの比色定量法. 掛見喜一郎, 宇野豊三, 鮫島政義), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 2, 194—196 (япон.; рез. англ.)

Разработан колич. метод определения окситетрациклина (I): смесь 1%-ного р-ра молибдата аммония и р-ра I в уксуснокислом буфере с pH 4 нагревают 15 мин. при 60°, взбалтывают с равным объемом смеси эфира и этилацетата, водн. слой разбавляют до определенного объема и оптически измеряют в трубке 2 *см* с фильтрами S 50 и S 66 и вычисляют значение $E_{S\,50} - E_{S\,66}$. Часть I см. РЖХим, 1956, 62934. Ю. Вендельштейн

2304. Количественная оценка активных веществ смолы подофилла. Потешилова (Pokus o kvantitativní vyhodnocení obsahových látek resiny podophylli. Potěšilová Helena), Českosl. farmac., 1955, 4, № 9, 454—456 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Используя наличие лактонной группировки в активных в-вах смолы подофилла, автор исследовал возможность колич. оценки указанных в-в путем измерения кол-ва щелочи, расходуемой на размыкание лактонной цепи, и к-ты, расходуемой на ее замыкание. Ю. Вендельштейн

2305. Выделение лекарственных веществ из суппозиториев и мазей. Крёйтцкамп (Ueber die Isolierung von Arzneimitteln aus Suppositorien und Salben. Kreutzkamp N.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, 95, № 27, 640—642 (нем.)

Для извлечения лекарственных в-в из суппозиториев, последние измельчают, хорошо высушивают в вакуум-эксикаторе и обрабатывают сухим CH_2Cl_2. Нерастворимый остаток (неорганич. и органич. соли, сульфонамиды) отделяют от р-ра, промывают и после высушивания в вакуум-эксикаторе исследуют обычным образом. Р-р упаривают на водяной бане, остаток тщательно высушивают в вакуум-эксикаторе и подвергают вакуум-сублимации (см. B. Reichert, Dtsch. Apoth.-Ztg., 1941, 56, 233) при 12 *мм* и 150—190° (в бане). Сублимат исследуют известными способами. Для выделения лекарственных в-в из мазей рекомендуется адсорбционный метод: 1 *г* мази растворяют в 10 *мл* подходящего р-рителя (C_6H_6, $CHCl_3$, эфир, петролейный эфир) и в течение 30 мин. пропускают через колонку (высота 8,5 *см*) с 10 *г* Al_2O_3. Затем, пользуясь тем же р-рителем (5 *мл* × 5,10 мин. каждый раз), вымывают мазевую основу. Адсорбированные на Al_2O_3 лекарственные в-ва вымывают подходящим р-рителем (этанол, метанол, вода). Описано применение указанных способов для выделения лекарственных в-в из суппозиториев, содержащих кофеин, фенацетин, пирамидон, основной нитрат висмута, анестезин, салициловую к-ту, мединал, адалин, и из мазей, содержащих пеллидол, резорцин и йод. А. Травин

2306 П. Способ получения 4-моноалкиламиносалициловых и 4-моноалкилоксиалкиламиносалициловых кислот. Гримме, Эмде, Шмиц, Вёльнер (Sätt att framställa 4-monoalkylaminosalicylsyror och 4-monoalkyloxialkylaminosalicylsyror. Grimme W., Emde H., Schmitz H., Wöllner J.) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Швед. пат. 147949, 7.12.54

Способ получения указанных к-т отличается тем, что 4-аминосалициловую к-ту вводят в р-цию с незамещ. или замещ. альдегидами (или кетонами), содержащими ⩾2 атомов С, в присутствии воды или подходящего органич. р-рителя; образующееся N-алкилиденовое производное гидрируют в присутствии катализатора, желательно при повышенных т-ре и давлении. Б. Фабричный

2307 П. Способ получения ароматических аминоэфиров, обладающих фармакологическим действием. Наута, Хармс (Sätt att framställa aromatiska aminoetrar med farmakologisk verkan. Nauta W. T., Harms A. F.) [N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabriken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia]. Швед пат. 149283, 22.03.55

Указанные в-ва общей ф-лы $(R')(R^2)CH—O—R^5—N(R^3)(R^4)\cdot HX$, ($R'$ и R^2 — арил или замещ. арил; R^3 и R^4— алкилы, которые вместе с атомом N могут образовывать гетероциклич. остаток; R^5— алкилен; X — галоид или другой анион) получают нагреванием соединения общей ф-лы $[(R')(R^2)CH—\overset{+}{N}(R^3)(R^5—OH)-R^4]x^-$, желательно до т-ры, превышающей т-ру плавления взятого в-ва. Б. Фабричный

2308 П. Способ получения коагулирующих кровь эфиров *бис*-(4-оксикумаринил-3)-уксусной кислоты. Фучик, Прохазка (Sätt att framställa blodkoaguleringshämmande estrar av bis-(4-hydroxikumarinyl-3)-ättiksyra. Fučik K., Procházka Z.) [Špofa, Spojené farmaceutické zavodny, n. p.]. Швед. пат. 147948, 7.12.54

Указанные эфиры получают обработкой *бис*-(4-оксикумаринил-3)-уксусной к-ты дегидратирующим в-вом ($POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2 или CH_3COOH), не реагирующим в условиях р-ции с оксигруппой, находящейся в положении 4. Получаемый продукт этерифицируют алифатич. или ароматич. спиртом. Б. Фабричный

2309 П. Хлораль-никотинамид и способ его получения. Мейер (Chloral nicotinamide and method for preparing the same. Meyer Arthur) [Fellows Medical Mfg. Co., Inc.]. Пат. США 2721203, 18.10.55

Названное соединение ф-лы $CH=C(CO—NH—CHOH—CCl_3)—CH=N—CH=CH$ (цикл) получают нагреванием хлораля с никотинамидом. Н. Медзыховская

2310 П. Способ получения фармакологически активных соединений, содержащих одну эфирную группу и две четвертичные аммониевые группы (Sätt att framställa föreningar med farmakologisk verkan innehåleande en etergrupp och två kvartära ammoniumgrupper) [H. Morren]. Швед. пат. 147395, 26.10.54

Способ получения указанных в-в общей ф-лы $((R)_3N(X)R')_2O$ (R — алкил с 1—3 атомами С; R'— алкилен с 3—6 атомами С; X — Cl, Br или J) заключается в том, что α,ω-алкандиолы, углеродная цепь которых соответствует значению R', или их подходящие производные вводят в р-цию с избытком α,ω-дигалоидалкана, углеродная цепь которого соответствует значению R'; полученный ω-галоид-ω'-оксидиалкильный эфир вводят в р-цию с галоидоводородной к-той; полученный ω,ω'-дигалоидодиалкильный эфир превращают в четвертичное соединение нагреванием с избытком алкиламина. Б. Фабричный

2311 П. Метод получения сульфамидов. Клапп, Роблин (Method of preparing sulfonamides. Clapp James W., Roblin Richard O., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509877, 8.02.55

Тиадиазолсульфамиды получают р-цией соответствующих тиадиазолмеркаптанов с бромом (I) при 5—25° в присутствии водн. р-ра к-ты, последующей обработкой NH_3 и выделением продукта р-ции. Действием I на 2-(низший)-алкилкарбониламино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол при 5—25° в присутствии водн. р-ра низшей алифатич. к-ты и последующей обработкой жидким NH_3 получают 2-(низший)-алкилкарбониламино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфамид. В частности, патентуется 2-ацетиламино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфамид и способ его получения р-цией при 5—25° I с 2-ацетиламино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазолом в присутствии водн. р-ра CH_3COOH и последующей обработкой, как указано выше. И. Шалавина

2312 П. Способ получения производных сульфамидов. Дорн, Дидрих (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen von Sulfonamiden. Dohrn Max, Diedrich Paul) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 907649, 29.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7594 (англ.)]

Содержащуюся в ядре NH_2-группу и радикал SO_2NH_2 аминобензолсульфамида ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) (I) последовательно ацилируют различными агентами в том же р-ре в присутствии в-в, связывающих HCl, причем в первой стадии для ацилирования NH_2-группы применяют эфир галоидкарбоновой к-ты (в молярном отношении 1 : 1). Смешивают 109 *г* $ClCOOC_2H_5$ (II) с р-ром 172 *г* I в 500 *мл* C_5H_5N, смесь нагревают 15 мин. при 50°, охлаждают до 20°, прибавляют 79 *г* CH_3COCl, нагревают 30 мин. при 50—60°, р-р смешивают с 5-кратным кол-вом воды, подкисляют HCl, осадок растворяют в разб. р-ре соды, р-р фильтруют, подкислением фильтрата осаждают 70—80% чистого $4\text{-}C_2H_5OOCNHC_6H_4SO_2NHCOCH_3$. Обработкой I сначала II в пиридине, затем хлорангидридом пирослизевой к-ты получают 4-(карбэтоксиамино)-бензолсульфон-N-2-фуроиламид, т. пл. 259°. Ю. Вендельштейн

2313 П. Способ получения 4-(*п*-аминобензолсульфонамид)-пиримидинов (Process for the production of 4-(p-amino-benzenesulphonamido)-pyrimidines) [Nordmarkwerke G. m. b. H.]. Австрал. пат. 163570, 7.07.55

4-(*п*-аминобензолсульфонамид)-пиримидины получают взаимодействием 4-аминопиримидина с галоидбензолсульфонилом, содержащим в пара-положении к сульфонилу заместитель, превращаемый в аминогруппу. Р-ция осуществляется в присутствии в-в, связывающих галоидный водород (напр., одного или более диметилалкиламинов общей ф-лы $(CH_3)_2NR$, где R — алкил, содержащий 2—4 атомов С). Ю. Вендельштейн

2314 П. Новый эфир и способ его получения (Procédé pour la préparation d'un nouvel éther et nouveau produit ainsi obtenu)[Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1090439, 30.03.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 9, 559 (франц.)]

N-метил-триметилколхициновую к-ту обрабатывают в-вами, способными образовывать метиловые эфиры; разделяют смесь образовавшихся метиловых эфиров, выделяют N-метилизоколхицин, лишенный ацетильной группы и, по желанию, превращают последний в его соли. Р-цию проводят предпочтительно с диазометаном. Ю. Вендельштейн

2315 П. Фентиазины (Phenthiazines) [Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 163337, 30.06.55

Производные фентиазина, применяемые в терапии, общей ф-лы (I) (R — H, Cl, Br, метил или метокси в положении 6 или 8, R'— Cl или Br в положении 1 или 3, R^2— двувалентная, нормальная или разветвлен-

ная алифатич. цепь, содержащая 2—5 атомов С, каждый из R^3 и R^4— отдельные метильные или этильные группы двувалентных групп, которые с присоединенным атомом N образуют одноядерное насыщ. гетероциклич. кольцо, за исключением таких соединений, в которых одновременно R — H, R′— Cl, R^2— *н*-пропилен, оба R^3 и R^4— метил, и таких соединений, в которых одновременно R — H, а оба R^3 и R^4— остаток кольца пирролидила или пиперидила) получают конденсацией фентиазинов ф-лы I, в которой группа $R^2NR^3R^4$ заменена атомом H, а R и R′ имеют вышеуказанные значения с третичным галоидным аминоалкилом (II) общей ф-лы $R^5R^2NR^3R^4$ (R^5— атом галоида), за исключением конденсации таких фентиазинов, в которых одновременно R — H и R′— Cl, с II, в которых одновременно R^2 — *н*-пропилен и оба R^3 и R^4— метил, и конденсации фентиазинов, в которых R — H, с II, в которых оба R^3 и R^4— остатки кольца пирролидила или пиперидила. Ю. Вендельштейн

2316 П. Метод получения гетероциклических сульфамидов. Клапп, Роблин (Method of preparing heterocyclic sulfonamides. Clapp James W., Roblin Richard Q., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509876, 8.02.55

Тиазолсульфамиды получают р-цией соответствующих тиадиазолдисульфидов с Cl_2 в водн. р-ре алифатич. к-ты (напр., уксусной) с последующей обработкой жидким NH_3 и выделением продукта р-ции. Так, действием Cl_2 на *бис*-2-алкил(низший)-карбониламино-1,3,4-тиазол-5,5′-дисульфид, в частности *бис*-2-ацетиламино-1,3,4-тиазол-5,5′-дисульфид, и вышеуказанной последующей обработкой получают 2-алкил(низший)-карбониламино-1,3,4-тиазол-5-сульфамид, в частности 2-ацетиламино-1,3,4-тиазол-5-сульфамид. Патентуется также и вышеназванный тиазолсульфамид. И. Шалавина

2317 П. Способ получения соединений с окситоцидным действием (Process for the preparation of oxytocically active compounds and preparations) [N. V. Amsterdamsche Chininefabriek]. Англ. пат. 718230, 10.11.54

Обладающие окситоцидным действием 3-(алкилпиперидил-N-метил)-индолы получают взаимодействием алкилпиперидина с индолом и формальдегидом или нагреванием 3-диметил-или 3-диэтиламинометилиндола с алкилпиперидином; указанные соединения можно применять в виде их солей—хлоргидратов или малеатов. Напр., 3-(2^1-метил-I [пиперидил-N-метил)-индол — I]получают прибавлением формальдегида и индола к α-пиколину в среде CH_3COOH, разбавлением водой и подщелачиванием р-ром NH_3. Аналогично получают 3^1-и 4^1-метил-I, 2^1, 4^1-диметил-I, 2^1, 6^1-диметил-I, 2^1, 4^1, 6^1-триметил-I, 2^1-этил-I, 2^1-*н*-пропил-I, 4^1-этил-I, и 2^1-метил-5^1-этил-I. Ю. Вендельштейн

2318 П. Синтез производных сапогенина. Фонтен, Даукас (Synthesis of sapogenin derivatives. Fontaine Thomas D., Doukas Harry M.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2716116, 23.08.55

Патентуется способ получения Δ^5-22-изофуростен-3β, 26-диола взаимодействием в безводн. среде Δ^5-22-изоспиростен-3β-ола с $LiAlH_4$ в инертном органич. р-рителе, подкисленном HCl. Ю. Вендельштейн

2319 П. Препарат витамина и способ его получения. Элдер (Vitamin preparation and method of making same. Elder John A., Jr) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 511003, 15.03.55

Патентуется препарат, состоящий из витамина А или его эфиров, напр., ацетата витамина А, 0.25—1,0% бутилированного оксианизола и 0,1—0,75% одного или нескольких антиоксидантов, напр. пальмитата аскорбиновой к-ты, лацитина и токоферола. Ю. Вендельштейн

2320 П. Способ получения препаратов витамина. Данмайр (Process for producing vitamin compositions. Dunmire Russell P.) Пат. США 2709149, 24.05.55

Патентуемую стабилизацию безводн. препарата, состоящего из витамина и гидрированного масла, осуществляют колл. измельчением препарата в жидком состоянии, до затвердевания, в инертной атмосфере, подвергая вытекающую в виде тонкой пленки жидкость действию режущих сил. Ю. Вендельштейн

2321 П. 11 β-оксипрегнан-3,20-дион-3,20-дикетали. Магерлейн, Левин (11β-hydroxypregnane-3,20-dione-3,20-diketals. Magerlein Barney J., Levin Robert H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 508896, 4.01.55

Патентуются 11 β-оксипрегнан-3,20-дион-3,20-дикетали общей ф-лы (I) (R — H или алкил, содержащий 1—6 (вкл.) атомов С; *n* — 1 или 2), получаемые действием восстановителя на прегнан-3,11,20-трион-3,20-алкандиол дикеталь, кетальные группы которого являются остатками алкан-1,2-диолов или алкан-1,3-диолов, содержащих 2—8 (вкл.) атомов С, в присутствии нереакционноспособного в условиях р-ции органич. р-рителя, при т-ре от 0° до т-ры кипения реакционной смеси, причем образуется 11 β-оксипрегнан-3,20-дион-3,20-алкандиол дикеталь. Взаимодействием прегнан-3,11,20-триона с этиленгликолем в присутствии кислотного катализатора получают прегнан-3,11,20-трион-3,20-этиленгликоль дикеталь, последующей р-цией последнего с $LiAlH_4$ в среде вышеназванного органич. р-рителя получают 11β-оксипрегнан-3,20-дион-3,20-этиленгликоль дикеталь. Патентуется также 11 α-оксипрегнан-3,20-дион-3,20-пропан-1,3-диол дикеталь. Ю. Вендельштейн

2322 П. Эфиры стероидов и β-карбонилкарбоновых кислот. Камминге, Вогель, Бейдер (Beta-carbonyl carboxylic acid esters of steroids. Cummings Lowell O., Vogel Henry A., Bader Alfred R.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2693476, 2.11.54

Патентуются эфиры стерола с ацетоуксусной, бензоилуксусной, ацетондикарбоновой и ацетилянтарной кислотой. Ю. Вендельштейн

2323 П. Сульфоксиды стероидов. Дьерасси, Розенкранц, Ромо (Steroid sulfoxides. Djerassi Carl, Rosenkranz George, Romo Jesus) [Syntex Soc. An.]. Пат. США 2698854, 4.01.55

Патентуются 3-аралкилсульфоксиды ряда Δ^3-прегнена, 3-аралкилсульфоксиды ряда Δ^3-андростена, 16-аралкилсульфоксиды ряда прегнана и 3,16-диаралкилсульфоксиды ряда Δ^3-прегнена. Ю. Вендельштейн

2324 П. Получение солей сульфата эстрана (Preparation of estrane sulphate salts) [Penick & Co., S. B.]. Англ. пат. 697531, 23.09.53

Реакцией гормонов ряда эстрана, напр. эстрона, эквилина или эквиленина с в-вом, представляющим соединение SO_3 с чистым третичным амином, получена в виде крупных гранул бесцветная соль сульфата эстрана. Для получения сульфата эстрана смешивают в среде предварительно охлажденного и обезвоженного инертного хлорированного углеводорода, содержащего свободный третичный амин, гормон ряда эстрана с избытком соединения SO_3 с третичным амином, не содержащего влаги и кислых в-в. Полученный в виде

гранул продукт р-ции отделяют, разлагают в щел. среде для удаления свободных аминов, выделяют сульфат эстрана и затем очищают его. Полученный продукт может вступать в р-цию с карбонатом щел. металла или с соединением щел.-зем. металла, давая соответственно щел. или щел.-зем. соль сульфата эстрана. Предложено употреблять CCl_4 как р-ритель и пиридин, пиколин, диметиланилин, N-этилморфолин или триметиламин в качестве свободного третичного амина. И. Кобзарев

2325 П. Адренокортикотропный гормон. Вермерен (Adrenocorticotropic hormone. Vermehren T. L. M.). Австрал. пат. 163359, 7.06.55

Патентуется препарат адренокортикотропного гормона (I), содержащий в качестве активной составной части продукт р-ции I с растворимым в воде эфиром целлюлозы. Препарат обладает протрагирующим действием. Ю. Вендельштейн

2326 П. Способ получения секретина. Юрпес, Мутт (Förfarande för utvinning av sekretin. Jorpes J. E., Mutt V.), Швед. пат. 149314, 22.03.55

Способ получения секретина из свиных кишечных оболочек состоит в том, что кишки подвергают экстракции, после чего экстракт обрабатывают синтетич. или природным высокомолекулярным катионообменным материалом, содержащим карбоксильную группу, напр., оксицеллюлозой или пектином, из которого затем вымывают секретин. Б. Фабричный

2327 П. Способ получения питательных сред для выращивания микроорганизмов, образующих антибиотики, в особенности пенициллин. Гейпен, Бонд (Verfahren zur Herstellung von Nährmedien für die Züchtung von Antibiotica, insbesondere Penicillin bildenden Mikroorganismen. Gapen Clark C., Bond Robert W.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. ФРГ 913686, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 644 (нем.)]

Питательную среду для выращивания микроорганизмов, образующих антибиотики, в особенности пенициллин, получают прибавлением к кукурузному экстракту твердой составной части, по крайней мере одной из фракций, получаемых при мокром размоле кукурузы, напр., отходящей воды от концентратора клейковины или шлама из этой воды или ее пены. Приведены колич. соотношения. Применение этой питательной среды увеличивает выходы антибиотиков. В. Уфимцев

2328 П. Соли пенициллина и их получение. Шорт, Бродрик, Доналдсон (Penicillin salts and the manufacture thereof. Short Wallace F., Brodrick Charles I, Donaldson Margaret L.) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Канад. пат. 510910, 15.03.55

Предложен способ получения соли пенициллина с органич. основанием, обладающим антигистаминным действием, путем р-ции обмена растворимой соли пенициллина с растворимой солью вышеназванного органич. основания и последующего выделения образовавшейся новой соли. Напр., получают твердую соль пенициллина G и α-(N-фенил-N-бензиламин)-ацетамидина и соль пенициллина G и 2-(N-фенил-N-бензиламинометил)-4,5-дигидроглиоксалина. Патентуются также и полученные этим способом вышеназванные соли. Ю. Вендельштейн

2329 П. Соль пенициллина и эфира лейцина. Хитоми (Salt of penicillin and leucine ester. Hitomi Hiromu [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 4946, 30.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7675 (англ.)]

Раствор 1110 *мг* K-соли пенициллина G в 3 *мл* воды смешивают с р-ром 690 *мг* L-$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2HCl)$-$COOCH(CH_3)_2$ в 1 *мл* ацетона, оставляют стоять в течение 30 мин. при 0° и получают 1650 *мг* продукта, т. пл. 112—115°, с содержанием 1092 *ед/мг*. Ю. Вендельштейн

2330 П. Способ получения 1-фенил-2-дигалоидацетиламинопропандиолов-1,3. Коллонич, Габор, Хайош (Förfarande för framställning av1-fenyl-2-dihalogen acetamido-1 : 3-dihydroxipropaner. Kollonitsch J., Gábor V., Hajós A.) [Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára r. t.]. Швед. пат. 147945, 7.12.54

Способ получения в-в общей ф-лы $RC_6H_4CH(OH)CH(NHCOCH_2X)CH_2OH$, где R — H, галоид, NO_2-или NH_2-группа, X—галоид, заключается в том, что аминоспирты общей ф-лы $RC_6H_4CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ вводят в р-цию с эфиром 2-кетомасляной к-ты, замещ. в положениях 1 и (или) 3 двумя атомами галоида. Б. Фабричный

2331 П. Способ получения окситетрациклина (Nouveau procédé de préparation de l'oxytétracycline) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1084203, 18.01.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 8, 492 (франц.)]

Для получения путем ферментации окситетрациклина применяют новую разновидность *Streptomyces* S. 942. Ю. Вендельштейн

2332 П. Соли хлортетрациклина (Salts of chlortetracycline) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 163794, 14.07.55

Для выделения чистой соли щел. металла хлортетрациклина (I) из содержащего I материала обрабатывают р-р последнего в полярном органич. р-рителе водой при pH 8—10 в присутствии ионов щел. металла для осаждения соответствующей соли I и ее выделения. Ю. Вендельштейн

2333 П. Инсулин (Insulin) [Armour and Co.]. Австрал. пат. 162102, 07.04.55 (англ.)

Инсулин получают экстрагированием панкреатич. желез при pH 2,5—4,0 смесью $(COOH)_2$ и органич. р-рителя инсулина, совместимого с $(COOH)_2$, и выделением инсулина из экстракта. Ю. Вендельштейн

2334 П. Препараты с наркотическим действием и способ их получения. Луэнстейн (Preparation of compounds having a narcotic effect and the products obtained thereby. Lewenstein M. J.). Англ. пат. 713675, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 616 (англ.)] .

Патентуется препарат, содержащий соль гоматропина и многоосновной к-ты (напр., камфарной, фумаровой, винной, аконитиновой, малоновой, янтарной, фталевой, терефталевой, лимонной, серной, сернистой, фосфорной, фенолдисульфо-, бензолтрисульфо-, оксибензолдисульфокислоты) и по меньшей мере одно соединение с наркотич. действием группы морфина, встречающееся в опии, или производное этого соединения, содержащее кольцо морфина и обладающее наркотич. действием (напр., кодеин или его производное с кольцом морфина: дигидрооксикодеинон, дигидрокодеинон, дигидрооксиморфинон, дигидроморфинон).—3,15 *г* дигидроксикодеинона, 2,75 *г* гомотропина и 1,66 *г* терефталевой к-ты растворяют в 75 *мл* теплого метанола, удаляют большую часть р-рителя, остаток выдерживают 24 часа при 0°, сушат и растирают в ступке. Ю. Вендельштейн

2335 П. Способ приготовления мази для обработки ран или для парентеральных инъекций. Уорд, Додд (Sätt att framställa en salva för sårbehandling eller för parenteral injektion. Ward W. C., Dodd M. C.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Швед. пат. 149576, 12.04.55

Нитрофуран, обладающий бактерицидным действием, растворяют в безводн. р-рителе, не содержащем ионо-

генных оснований, состоящем в основном из полиэтиленгликоля с высоким мол. весом. Б. Фабричный

См. также: Общие вопр. 982Бх, 1048Бх. Органич. синтет. лек. в-ва 731, 843, 860, 865, 875, 895, 902—904, 916, 922, 928, 934, 940, 983, 1047, 2098, 2110, 2169; 5Бх, 91Бх, 129Бх, 986Бх, 1006Бх, 1009Бх, 1030Бх, 1040Бх, 1055Бх, 1076Бх, 1078Бх. Алкалоиды 1049—1053, 1056, 1061, 1062, 1065, 1066; 135Бх, 179Бх, 490Бх, 492Бх. Глюкозиды 88Бх, 1033Бх, 1036Бх. Витамины 1067, 1068; 26Бх, 70Бх, 99Бх, 309Бх, 317Бх, 327Бх, 378Бх, 403Бх, 474Бх, 482Бх. Гормоны 1039, 1041—1043, 1045; 30Бх, 55Бх, 79Бх, 161Бх, 162Бх, 376Бх, 380—382Бх, 385Бх, 402Бх. Антибиотики 1069, 1070; 17Бх, 426—432Бх, 437Бх. Методы анализа 1249, 1295

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

2336. О сродстве иона серебра к желатине. Умано, Накамура (銀イオンとゼラチンとの相互作 用について. 馬野周二, 中村信哉), 日本寫眞學會會誌, Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1954, 17, № 2, 54—59 (япон.; рез. англ.)

Проводилось потенциометрич. титрование 1%-ных р-ров фотографич. желатины 0,02 н. $AgNO_3$. Для различных сортов желатины величины потенциала (П) изменялись в широком диапазоне, но всегда с повышением фотографич. активности желатины понижался П, т. е. увеличивалось сродство желатины к Ag^+. Увеличение П с добавлением р-ра $AgNO_3$ являлось характеристикой индивидуальной желатины. Величины П широко изменялись в зависимости от pH р-ра желатины. При pH 2—3 все желатины показывали миним. сродство к Ag^+. Изучалось также влияние желатины на проводимость Ag^+ и Cu^{2+}. В первых опытах проводимость изменялась так же, как изменялся П; в последних опытах изменения проводимости для различных сортов желатины не было получено. Абсорбция небольшого кол-ва Ag^+ желатиной производится за счет групп —SH, =NH и —NH_2, а также за счет допускаемых примесей. Т. Ткаченко

2337. Восстанавливающие сахара и альдегиды желатины. Штейгман (Aldéhydes et sucres réducteurs des gélatines. Steigmann Albert), Sci. et inds. photogr., 1956, 27, № 2, 46—48 (франц.)

Открытие сахаров (С), альдегидов (А) в желатине р-цией с резорцином и его производными недостаточно точно. Такую же р-цию дают нитриты, образующиеся из нитратов при изготовлении желатины. Открытие С и А в желатине возможно с помощью р-ра тиобарбитуровой к-ты в лед. уксусной к-те и 0,25%-ного р-ра хлорида 1,3,5-трифенилтетразола в 0,4%-ном р-ре NaOH. Этот реактив (ТТАЗ) открывает С, А — производные С, глюкуроновую к-ту, глиоксаль, витамин D, α-ацетилбензоилдикетон и гидросульфит натрия. Однако последние четыре в-ва в желатине и коллогене отсутствуют и поэтому не мешают анализу. ТТАЗ не реагирует с обычными А, полисахаридами, полиглюкозаминами. В статье приведен ряд в-в, дающих с ТТАЗ слабую р-цию, и перечислен ряд желатин различного происхождения, отличающихся по интенсивности р-ции с ТТАЗ. Высказано предположение, что легкая растворимость некоторых сортов коллогена в к-тах, обычно приписываемая отсутствию водородных связей, вызвана отсутствием в них восстанавливающих С, дающих поперечные связи, стабилизирующие макромолекулярное состояние. Н. Спасокукоцкий

2338. Исследование процесса изготовления эмульсий для ионизирующих излучений. Кубал (Studium der Herstellung von Emulsionen für ionisierende Strahlung. Kubal Josef), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 1, 49—56 (нем.; рез. русс.)

Показано, что улучшение регистрации ионизирующих частиц достигается не увеличением содержания AgBr в эмульсии, а повышением светочувствительности (С) слоя. При исследовании фотохим. влияния желатины на свойства ядерных эмульсий получено, что наилучшая регистрация α-частиц достигается при использовании быстрой активной желатины, худшие результаты дает медленная желатина, а инертная не дает никаких результатов даже при хим. сенсибилизации. Следовательно, в ядерных и нормальных эмульсиях центры С одинаковы, и в образовании их значительную роль играют фотохимически активные компоненты желатины. Для повышения С ядерных эмульсий предлагается интенсивный хим. сенсибилизатор аминофталгидразид. См. РЖХим, 1956, 41100. Т. Ткаченко

2339. Фотографическая эмульсия в ее техническом развитии до современного качества.— (Die photographische Emulsion in technischem Fortschritt zu ihrer gegenwärtigen Leistung.—), Photo-Techn. und-Wirtsch., 1956, 7, № 3, 96—98 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко рассмотрены основные технич. усовершенствования, обеспечившие достижение высокого качества современных фотографич. эмульсий. Отмечена наметившаяся в последние годы тенденция максим. использования фотографич. возможностей эмульсионных слоев увеличением продолжительности проявления и применением с этой целью спец проявителей. Для обеспечения высокой разрешающей способности и резкости контуров фотографич. изображения, наряду с улучшением эмульсии и выбором условий проявления, в современной фототехнологии стремятся к уменьшению толщины эмульсионных слоев. С. Бонгард

2340. Ион кадмия — металлический сенсибилизатор эмульсий, богатых хлористым серебром. Штейгман (L'ion cadmium sensibilisateur métallique des émulsions riches en chlorure d'argent. Steigmann Albert), Sci. et inds. photogr., 1956, 27, № 3, 90—91 (франц.)

Присутствие иона Cd^{2+} в хлоробромосеребряных эмульсиях, содержащих меньше 33% AgBr, сильно повышает их светочувствительность. Это свойство используют при произ-ве новых типов мелкозернистых эмульсий большой контрастности, применяемых в штриховой репродукции. В то же время ионы Cd^{2+} действуют десенсибилизирующе на обычные бромосеребряные негативные эмульсии. Автор предполагает, что сенсибилизирующее действие Cd^{2+} связано с его способностью заменять вакантные ионы Ag^+, что приводит к уменьшению числа центров, конкурирующих за захват электрона. Н. Спасокукоцкий

2341. Рост кристаллов хлористого серебра, суспендированного в растворе поливинилового спирта. О-Яма, Футаки (Croissance des cristaux de chlorure d'argent en suspension dans une solution d'alcool polyvinylique. Oh-Jama Jasushi, Futaki Kiyoshi), Sci et inds, photogr., 1956, 27, № 2, 41—46 (франц.)

При созревании галоидосеребряных эмульсий в среде поливинилового спирта (I) диаметр зерен не превосходит 0,1 μ (AgBr) или 0,05 μ (AgCl) вследствие сильной адсорбции I, затрудняющей рост зерен. Однако присутствие некоторых в-в, преимущественно органич., содержащих атомы S или N, напр. алкилмеркаптанов, тиосульфата, алкиламинов, ускоряет рост зерен. Величина зерен галоидного серебра в I и скорость их роста оценивались по мутности, определяющейся нефелометрически или по поглощению света. Мутность увеличи-

вается в присутствии некоторых в-в общей ф-лы: R — N — C(=X) — Y, где X — O или S; Y — —NH_2, =NH, — CH = CH—, —CH_2—CH_2—O— или — S—; R — алкил, арил или аралкил, содержащие до 20 атомов C, полиметилен (в случае дипроизводных) или винил (в случае поливиниловых производных). Исследованы производные гуанидина, пирролидона, пиридона, хинолона и 2-имино-6-метилбензотиазолина. Их активность, определяемая обратной величиной наименьшей конц-ии (в *ммолях*), вызывающей определенное увеличение мутности, растет с увеличением числа атомов C радикала R до ≈16—20 атомов. Зависимость между активностью и мол. весом внутри каждого ряда выражается ф-лой: $\lg_{10}A = (M/50) - \alpha$, где α — постоянная. Эта ф-ла оправдывается в случае этиленгуанидина. При гексаметиленгуанидине приходится брать половинное значение M, так как он адсорбируется обеими концевыми группами. Применение этой ф-лы к поливинилпирролидону показывает, что он адсорбируется каждой второй или третьей пирролидоновой группой. Для роста зерен галоидного серебра необходимы незначительные конц-ии ускорителей (≈0,0003 *ммоля*, т. е. около 0,00001%) и при оптимальной конц-ии они занимают лишь несколько сотых частей поверхности зерен AgCl. Аминокислоты — аргинин и креатин — неактивны, тогда как амид креатина — креатинин — активен. Отсюда следует, что COOH-группа снижает активность. Н. Спасокукоцкий

2342. **Фенидоновые проявители. Б е р, Л е в а к** (Wywoływacze fenidonowe. B e e r J a n u s z, L e w a k S t a n i s ł a w), Fotografia, 1955, 3, № 6, 16 (польск.)

Описаны свойства 1-фенил-3-пиразолидона (фенидона), применяемого в качестве проявляющего в-ва. Приводится ряд рецептов проявителей, содержащих это проявляющее вещество. S. Sommer

2343. **Цериметрический способ определения проявляющих веществ в фотографическом проявителе, применяемом в кинопроизводстве. С а с а и, М и д з у д з а в а** (映畫用現像液の主薬のセリメトリーに就いて. 笹井明, 水澤伸也), 日本寫眞學會會誌, Нихон сясин гаккай кайси. J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1954, 17, № 2, 60—64 (япон.; рез. англ.)

Проводилось определение проявляющих в-в (ПВ) в фотографич. проявителе титрованием р-ром сульфата церия. Способ включает два различных экстрагирования р-рителем: одно — гидрохинона (I) и другое — I и метола (II). При встряхивании с амилацетатом ПВ переходят в р-р, при pH 2,0 только I, а при pH 8,4 — II и I. После 20-кратного разбавления экстракта водой производится титрование 0,05 н. $Ce(SO_4)_2$ с индикатором дифениламином. Ион сульфита, переходящий в экстракт, при pH 2 дезактивируется формалином, после чего титрование доводится до конца. В сравнении с йодометрич. способом цериметрич. способ более прост: отсутствует затрата времени на дистилляцию; изменение цвета индикатора очень резкое, так что определение конца титрования не представляет трудности; точность измерения достаточно высока для контроля свойств фотографич. проявителя. Т. Ткаченко

2344. **Быстрый фотографический фиксаж. К и т а г а в а** (迅速定着液. 北川卓四郎), NHK 技術研究, НКХ гидзюцу кэнкю, Techn. J. Japan Broadcast Corp., 1956, № 24, 19—24 (япон.; рез. англ.)

Определялась скорость фиксирования (СФ) р-ром тиосульфата аммония различного состава. Для получения дубящего фиксирующего р-ра добавлялись некоторые хим. в-ва и исследовались фотографич. свойства р-ров в сравнении со свойствами известных фиксажей 5-F и 6-F. СФ предложенным фиксирующим р-ром возрастает на 154% и 105% по сравнению с СФ фиксажа 5-F при фиксировании панхроматич. пленки неопан-SS и позитивной пленки 824A соответственно. В отношении дубящего действия предложенный фиксаж несколько слабее фиксажа 5-F. Т. Ткаченко

2345. **Эффективный проявитель для электронной микроскопии. Ц у т и к у р а** (電子線乾板に對する増感現像液. 土倉秀次), 電子顯微鏡, Дэнси кэмбикё, Electron Microscopy, 1955, 4, № 1, 41—42 (япон.; рез. англ.)

Отмечается, что введение гидразинсульфата в проявитель дает возможность уменьшить продолжительность экспонирования фотопластинок в электронном микроскопе до десятых долей секунды без снижения разрешающей способности фотографич. слоя. В. Лыгин

2346. **Общие принципы быстрых способов обработки фотографических материалов. М а р х и л е в и ч К. И.**, Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 1, 60—62

Сформулированы и кратко изложены пять общих принципов быстрой обработки фотографич. материалов: 1) повышение т-ры обрабатывающих р-ров; 2) использование спец. обрабатывающих р-ров; 3) ускорение движения р-ров, воды и воздуха относительно поверхности обрабатываемого фотографич. материала; 4) сокращение числа операций обработки; 5) применение спец. фотографич. материалов. С. Бонгард

2347. **Возможности сокращения времени экспонирования. З о м м е р** (Możliwości skracania czasu naświetlania. S o m m e r S t a n i s ł a w), Fotografia, 1955, 3, № 8, 6—8 (польск).

Обсуждаются возможности сокращения времени экспонирования фотографич. материалов при помощи спец. хим. обработки и соответствующих условий проявления. W. Tuszko

2348. **Недостатки фотографических материалов. И л и н с к и й** (Wady materiałów fotograficznych. I l i ń s k i M.), Fotografia, 1955, 3, № 5, 8—9; № 6, 12 (польск.)

Обсуждаются дефекты светочувствительных материалов (СМ) и фотографич. хим. в-в, а также причины их возникновения. Приводятся указания, как отличить дефекты, возникшие при произ-ве СМ, от дефектов, возникших вследствие неправильных условий применения и хранения. S. Sommer

2349. **Цветовое маскирование. Б и с в а с** (Colour masking. B i s w a s A.), Indian Print and Paper, 1955, 21, № 2, 22—23 (англ.)

Популярно изложены общие принципы фотографич. субтрактивного цветовоспроизведения и способов маскирования. Даны некоторые практич. указания по применению маскирования при получении цветных фотографич. отпечатков. С. Бонгард

2350 К. **Зернистость и разрешающая способность фотографических изображений. Р о м е р** (Ziarnistość i rozdzielczość obrazów fotograficznych. R o m e r W., Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1953, s. 112, 8 zł.) (польск.)

2351 П. **Антистатическая фотографическая пленка. М о р и, У а й т** (Anti-static photographic film. M o r e y D o n a l d R., W h i t e W a l t e r R.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 513489, 7.06.55

Указанная пленка состоит из эфира целлюлозы (I) и нанесенного на нее светочувствительного эмульсионного слоя и содержит в одном из слоев пленки, который, в частности, может быть нанесен на обратную сторону подложки, смесь поверхностноактивного ионного в-ва (II) и поверхностноактивного диспергирующего в-ва (III), причем II составляет 30—95% этой смеси. В качестве I указан практически полностью этерифицированный сложный эфир целлюлозы и низшей жирной к-ты. II выбирается из продуктов конденсации формальдегида и сульфопроизводных нафталина в виде соли, в частности, аммонийные или соли щел. металлов, а также алкил-

фосфаты щел. металлов и сульфаты целлюлозы, в которых одна валентность сульфата насыщена радикалом— щел. металлом, аммонием или амином; III — эфиры многоатомных спиртов с высшими жирными к-тами, алкиларилсульфонаты, Na-соли сульфокислот алифатич. спиртов, Na-соли сульфированных высших эфиров, смешанные продукты конденсации алкиламинов с жирными к-тами и алкилированные полиэфиры ароматич. спиртов. С. Бонгард

2352 П. **Дубление желатиновых слоев** (Hardening gelatin coatings) [Kodak (A. Asia) Pty. Ltd.]. Австрал. пат. 160828, 10.02.55

В водн. р-р желатины вводят дубящее в-во ф-лы $CH_3 — SO_3 — H_2C — X — CH_2 — SO_3 — CH_3$ в кол-ве от 0,61% до 10% от веса желатины; X может быть $(CH_2)_{0-4}$ и $—C_2H_4 — O — C_2H_4 —$. М. Гольдберг

2353 П. **Фотографический материал. Соди, Лориа** (Photographic element. Sawdey George W., Loria Anthony) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719086, 27.09.55

Материал состоит из подложки и, по крайней мере, одного галоидосеребряного эмульсионного слоя с введенным в один из слоев в-вом строения (I), где

HO—(R)C$_6$H$_2$(OH)—CO—C_6H_4—NHCOR'-к I

R — алкильная и алкоксигруппа, арильная и арилоксиметильная группа, замещ. сульфо- или карбоксигруппой и солями щел. металлов этих групп. Т. Ткаченко

2354 П. **Способ изготовления зеркальных изображений оригинала и получения отпечатков. Рит-церфельд** (Verfahren zur Herstellung und Vervielfältigung abdruckfähiger Spiegelbildoriginale. Ritzerfeld Wilhelm). Пат. ФРГ 899044, 7. 12. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11082 (нем.)]

Патентуется способ изготовления зеркального изображения оригинала пропечатыванием оригинала на обратную сторону подложки, покрытой слоем материала, способного к задубливанию (напр., светочувствительной, содержащей соединения Cr, желатиной), последующим вымыванием незадубленной желатины и окрашиванием оставшегося рельефа жирной краской. С полученного рельефа печать производится до полного истощения краски с помощью растворяющего краску средства. После увлажнения и окрашивания рельефа цикл печати может быть повторен. Л. Крупенин

2355 П. **Фотографические обрабатывающие растворы, содержащие железосинеродистые ионы и соединения простых α-эфиров карбоновых кислот. Амбергер** (Photographic treating solutions containing ferricyanide jons and alpha ether carboxylic acid compounds. Umberger Jacob Quentin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат.США 2699994, 18 01.55

Указанный р-р представляет собой водн. р-р ионов $Fe(CN)^{3-}$ и катионов, которые образуют феррицианиды с пониженной растворимостью. В состав р-ра входит также простой α-эфир производного карбоновой к-ты, содержащего, по крайней мере, один радикал строения $—O — CH_2COOM$, где M — H или водорастворимый солеобразующий катион из группы следующих к-т или их водорастворимых солей: дигликолевой, метоксиуксусной, *о*-метоксифеноксиуксусной, *п*-нитрофеноксиуксусной, 2,7-нафтоксидиуксусной, этилен-*бис*-гликолевой, крахмалогликолевой и целлюлозогликолевой. Л. Крупенин

2356 П. **Способ и устройство для электролитической регенерации отработанных фотографических растворов фиксажа. Леверенц** (Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Regeneration von verbrauchten photographischen Fixierbädern. Leverenz Wilhelm) [Land Baden-Württemberg, vertreten durch Wirtschaftsministerium]. Пат. ФРГ 889261, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11349 (нем.)]

Патентуется способ выделения серебра электролизом отработанных р-ров фиксажа, при котором р-р протекает с большой скоростью через быстровращающиеся аноды в виде мешалок к неподвижно укрепленным катодам. Л. Крупенин

2357 П. **Способ повышения светочувствительности диазотипных светокопировальных слоев. Позер, Шмидт** (Verfahren zur Empfindlichkeitssteigerung von Diazo-Lichtpausschichten. Poser Gottlieb von, Schmidt Maximilian Paul) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 906406, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 4023 (нем.)]

Патентуется способ повышения светочувствительности диазотипных слоев введением в слой в-в, обладающих интенсивным поглощением лучей в области 330—400 *мμ*. Особенно пригодны для этого многоядерные ароматич. углеводороды, напр. соединения антрацена, перилена, пирона и хризена, хинокеалиновые производные, ароматич. нитросоединения, нелетучие производные ацетона (ацетонсульфокислота), пировиноградная и кротоновая кислоты. С. Бонгард

2358 П. **Одноступенный фотографический процесс с первичным цветным проявлением изображения. Ланд** (Photographic transfer process utilizing a primary color developer for producing a colored photographic transfer image. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат.США 2698244, 28.12.54

Патентуется одноступенный фотографич. процесс изготовления одноцветного позитивного изображения с получением негатива контактированием экспонированного галоидосеребряного эмульсионного слоя с спец. принимающим слоем (ПС) при одновременном распределении между ними пасты с цветным проявителем. Кол-во проявителя подбирают таким образом, чтобы обеспечить полное израсходование его в сильно экспонированных местах негатива. Как в негативной эмульсии, так и в ПС позитивного материала находятся компоненты цветного проявления, дающие с продуктами окисления проявляющего в-ва краситель. В ПС находятся также в-ва, окисляющие непрореагировавший в неэкспонированных участках негатива проявитель, вследствие чего в ПС получается позитивное изображение из красителя. Н. Спасокукоцкий

2359 П. **Способ получения цветных фотографических изображений с помощью цветного проявления** (Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder mit Hilfe der chromogenen Entwicklung) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 905094, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11350 (нем.)]

Патентуются недиффундирующие компоненты цветного проявления. В качестве компонент для образования пурпурных красителей применяются ароилацетонитрилы, в которые замещением NH_2-, OH- или карбэтоксигруппы вводится остаток определенного состава, придающий антидиффузионные свойства. В качестве примеров указаны следующие ацетонитрилы (I): *п*-аминобензоил-I, *п*-аминоксиленоил-I, *п*-амино-3-метоксинафтоил-I, 4-аминобензоил-4-аминонафтоил-I, 4-амино-3-бромбензоил-I, 4-оксибензоил-I-3-карбоновая к-та и 4-окси-6-метилбензоил-I-3-карбоновая кислота. Л. Крупенин

2360 П. **Способ получения цветных отпечатков. Це, Ваттер** (Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenkopien. Zeh Walter, Watter Otto) Пат. ГДР 8053, 22.09.54

Патентуется способ получения цветных отпечатков на однослойной пленке, отличающейся тем, что частичные изображения располагаются в строго ограниченных по глубине зонах слоя. Печать изображений может проводиться как с цветоделенных негативов, так и с трех-

слойного негатива. Частичные изображения получают цветным проявлением с контролируемой диффузией или комбинацией этого способа с гидротипным переносом одного из изображений, или по способу с обесцвечиванием красителя Ag. В последнем случае фильтровый краситель является одновременно красителем одного из частичных изображений. Напр., на оптически несенсибилизированную позитивную пленку, в слой которой введен тартрацин, ведут печать через основу с «зеленого» цветоделенного негатива. После проявления изображения цветным проявителем с пурпурной компонентой слой снова окрашивают тартрацином и с эмульсионной стороны ведут печать с «синего» цветоделенного негатива. Проявление ведут цветным проявителем с желтой компонентой. Ag и AgBr удаляют отбеливанием и фиксированием, и пленку высушивают. Частичное голубое изображение получают в слое гидротипным переносом с рельефной матрицы. Приведено шесть вариантов предлагаемого способа. С. Бонгард

2361 П. **Пиразолоновые компоненты для цветной фотографии.** Соди (Pyrazolone couplers for color photography. Sawdey George W.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 513483, 7.06.55

Патентуется фотографич. галоидосеребряный слой, содержащий в качестве компоненты цветного проявления (I) продукт конденсации одной или двух молекул пиразолона с активной метиленовой группой в положении 4 и соединения, включающего группировку =C—Z—C(=)C(OH)(X), напр. аллоксангидрата (X — H или OH; Z — атомы для замыкания цикла, свободного от заместителей, реагирующих с указанной метиленовой группой). При конденсации происходит выделение воды за счет H_2 метиленовой группы пиразолона и OH-группы указанного соединения. Для получения цветного изображения галоидосеребряный слой после экспонирования проявляют р-ром первичного ароматич. амина. Указанные I могут вводиться также в проявляющий р-р. Т. Ткаченко

2362 П. **Фотографическая пленка с предварительно напечатанным растром.** Юл, Маурер (Prescreened posterizing photographic film. Yule John A. C., Maurer Richard E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2691585, 12.10.54

Патентуется фотографич. материал для растровой печати, состоящий из подложки и равномерной толщины галоидосеребряного эмульсионного слоя, имеющего участки клайденовской десенсибилизации (I). I распределена по всему слою в виде однородного скрытого полутонового рисунка, имеющего от трех до восьми уровней (по глубине слоя) различной светочувствительности (S). S на любом из уровней изменяется менее чем на одну треть разности между S на соседних уровнях. С. Бонгард

2363 П. **Повышение контраста полутоновых репродукций.** Хау (Increasing contrast of halftone reproductions. Howe Donald J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2691580, 12.10.54

Патентуется способ получения полутоновых отпечатков на галоидосеребряном светочувствительном слое, способном к клайденовской десенсибилизации. Перед светочувствительным слоем помещают полутоновый растр и через него дважды экспонируют слой. Первую экспозицию проводят светом высокой интенсивности с короткой выдержкой для получения областей клайденовской десенсибилизации за прозрачными участками растра, вторую — светом низкой интенсивности с длительной выдержкой при печати изображения непрерывного тона, после чего фотоматериал проявляют. С. Бонгард

2364 П. **Светочувствительная галоидосеребряная эмульсия для полутоновой фотографической печати.** Стоффер (Photosensitive silver halide emulsion for use in half-tone photographic processes. Stauffer R. E.) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 701891, 6.01.54

Патентуется способ изготовления имеющего скрытое изображение растра галоидосеребряного материала (I), на котором полутоновой отпечаток получается непосредственно при экспонировании через изображение непрерывного тона. I получают путем надавливания твердой поверхностью, снабженной полутоновым рисунком из выпуклых зубцов, на галоидосеребряный слой с $\gamma_{макс} > 4$. Давление вызывает десенсибилизацию слоя. Если зубцы имеют сферич. вершину, то в эмульсионном слое образуются участки, в которых светочувствительность (S) непрерывно изменяется от миним. до максим., так как эффект десенсибилизации постепенно распространяется от точки, к которой приложено максим. давление, до области, не подвергшейся давлению. Если зубцы имеют плоскую вершину, то образуются соответствующие участки с миним. S. Обычно давление производят зубчатой поверхностью, смоченной водой. Дополнительный эффект получают, если вершины зубцов несут хим. десенсибилизирующее в-во, напр. красители: метиленовый голубой, пинакриптол желтый или феносафранин. Приведена схема приспособления для получения I. Пленка проходит между двумя роликами, один из которых, давящий на эмульсионный слой, имеет твердую поверхность с полутоновым рисунком из выпуклых зубцов. Зубцы смачиваются с помощью спец. соприкасающегося с ними ролика, вращающегося в кювете с водой. Предусмотрены приспособления для отсасывания избыточной влаги с поверхности зубцов ролика и высушивания обработанной пленки. Приведены также различные формы зубцов и характер получаемой при их применении десенсибилизации. С. Бонгард

См. также: Фотограф. эмульсии 481. Фотограф. желатина 1172. Проявители и проявления 1412

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

2365. **Эфирные масла.** Якубов (Ätherische Öle, nüchtern betrachtet. Jakuboff J. J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 6, 133—134 (нем.)

Дается понятие об эфирных маслах и обсуждается вопрос о развитии произ-ва их в Германии. С. Корэ

2366. **Исследование характеристик эфирных масел, полученных из местного сырья.** Беднаркевич, Климек (Badania nad właściwościami olejków eterycznych wyprodukowanych z surowców krajowych. Bednarkiewicz Zofia, Klimek Romuald), Farmacja polska, 1955, 11, № 8, 180—182 (польск.; рез. русс., франц.)

Определены физ. и хим. константы 11 эфирных масел, полученных из произрастающих в Польше растений методом перегонки с паром. 1) Масло из *Pseudotsuga douglasii* Carr. выход 0,5%, d_{15} 0,8966, n_D^{20} 1,4751, $[\alpha]_D^{20}$ —44,8°, кислотное число (КЧ) 1,1, эфирное число (ЭЧ) 67,9, эфирное число после ацетилирования (ЭЧПА) 77,2, растворимость в 90° спирте (P_{90}) 1 : 3, в 80° спирте (P_{80}) 1:20. 2) Сосновое масло (из *Pinus silvestris* L.) выход —0,28%, d_{15} 0,8776, n_D^{20} 1,4810, $[\alpha]_D^{20}+6,5°$, КЧ 0,4, ЭЧ 9,25, ЭЧПА 20,0, P_{90} 1:7. 3) Еловое масло из игл *Abies alba* Mill. а) выход 0,35%, d_{15} 0,8809, n_D^{20} 1,4786, $[\alpha]_D^{20}$ —40,5°, КЧ 0,9, ЭЧ 21,6, ЭЧПА 29,2, P_{90} 1 : 8, б) выход 0,5%, d_{15} 0,8910,

n_D^{20} 1,4809, $[\alpha]_D^{20}$ —41°, P_{90} 1:4. 4) Масло горной сосны (из *Pinus montana* Mill.) — выход 0,3%, d_{15} 0,8799, n_D^{20} 1,4797, $[\alpha]_D^{20}$ — 36,5°, КЧ 0,83, ЭЧ 23,55, ЭЧПА 32,45, P_{90} 1:45. 5) Можжевеловое масло из ягод *Juniperus communis* L. выход 0,7%, d_{15} 0,8685, n_D^{20} 1,4818, $[\alpha]_D^{20}$ — 2,2°, КЧ 1,2, ЭЧ 7,76, ЭЧПА 20,48. 6) Пижмовое масло (из *Tanacetum vulgare* L.) выход 0,08%, d_{15} 0,9306, n_D^{20} 1,4747, $[\alpha]_D^{20}$ +9,1°, КЧ, 3,9 ЭЧ 43,68, ЭЧПА 108,7, P_{90} 1:1. 7) Кориандровое масло (из *Coriandrum sativum* L) выход 0,9%, d_{15} 0,8705, n_D^{20} 1,4672, $[\alpha]_D^{20}$ +10,8°, КЧ 2,4, ЭЧ 24,42, ЭЧПА 175, P_{90} 1:1, P_{80} 1:2. 8) Майорановое масло (из *Majorana hortensis* Mnch., *Origanum majorana* L.) выход 0,3%, d_{15} 0,9061, n_D^{20} 1,4738, $[\alpha]_D^{20}$ +29,0°, КЧ 1,3, ЭЧ 55, ЭЧПА 66,2, P_{90} 1:1, P_{80} 1:2. 9) Мятное масло (из *Mentha piperita* L.) выход 0,25%, d_{15} 0,9082, n_D^{20} 1,4657, $[\alpha]_D^{20}$ —29,2°, КЧ 0,65, ЭЧ 32,1, ЭЧПА 192,28, P_{90} 1:1, P_{80} 1:2, содержание ментола 62,08% и ацетата ментола 11,23%. 10) Тимьяновое масло (из *Thymus vulgaris* L.) выход 0,3%, d_{15} 0,9202, n_D^{20} 1,5020, $[\alpha]_D^{20}$ —0,65°, КЧ 2,9, ЭЧ 9,1, P_{90} 1:1, P_{80} 1:2, содержание фенолов 41 об. %. 11) Масло лимонного котовника (из *Nepeta cataria* var. citriodora Beck — выход 0,5%, d_{15} 0,8910, n_D^{20} 1,4782, $[\alpha]_D^{20}$ —1,9°, КЧ 3,33, ЭЧ 8,0, ЭЧПА 241, 32, P_{90} 1 : 1, содержание альдегидов в пересчете на цитраль 28,34%.

С. Войткевич

2367. Химическое исследование масла индийской кудрявой мяты. Часть II. Строение нового монотерпена — минтглиоксаля. Чакраварти, Бхаттачария (Chemical examination of Indian spearmint oil Part II. Structure of the new monoterpene — mintglyoxal. Chakravarti K. K. Bhattacharyya S. C.), Pefum and Essent. Oil Rec., 1955, 46, № 8, 256—268 (англ.)

Установлено, что выделенный ранее (см. РЖХим, 1955, 22456) главный компонент (85%) высококипящей фракции масла индийской перечной мяты-минтглиоксаль (I), $C_{10}H_{14}O_2$ (т. заст. 22,6°; т. кип. 100—102°/2—3 *мм*; n_D^{20} 1,5050; d_4^{30} 1,048 $[\alpha]_D^{t}$ +181,3° (c=5,82; сп.) является терпеновым глиоксалем, содержащим циклопропановое кольцо с присоединенной к нему изопропилиденовой группой. I дает моносемикарбазон, т. пл. 175° (разл.). Кетоальдегидная структура I доказана восстановлением I в соответствующие гликоли с последующим окислением с помощью $NaJO_4$, а также образованием эпоксида (II) при взаимодействии I с $NaJO_4$. При восстановлении I с помощью $LiAlH_4$ получен кристаллич. гликоль III $C_{10}H_{18}O_2$, т. пл. 148° (из бзл.-петр. эф); $[\alpha]_D$ 109,8° (c = 4,76; сп.), а при восстановлении I изопропилатом алюминия получен жидкий диол (IV), $C_{10}H_{18}O_2$ (очевидно, IV является изомером III), т. кип. 134—136°/4 *мм*, n_D^{33} 1,4990; $[\alpha]_D$ +47,31 (c 2,48; сп). В последнем случае выделен также кристаллич. триол (V), $C_{13}H_{24}O_3$, т. пл. 122° (эф.-петр. эф); $[\alpha]_D$ +111,1° (c 2,13; сп.), который, вероятно, является результатом конденсации I с образующимися во время р-ции ацетоном с последующим восстановлением. II, $C_{10}H_{14}O_3$ [т. пл. 80° (эф.-петр. эф); семикарбазон, т. пл. 180° (из разб. сп.; разл.)], при обработке 2%-ной H_2SO_4 приводит к кристаллич. диолу, $C_{10}H_{16}O_4$ (т. пл. 138°), при взаимодействии которого с $NaJO_4$ образуется большое кол-во ацетона. Образованием ацетона и следов CH_2O при озонолизе I, II, III, IV и V доказано, что I представляет собой смесь изомеров изопропенильной (I′) и изопропилиденовой структуры с преобладанием последней. При окислении нелетучих продуктов озонолиза I с помощью NaOBr получены метилглутаровая и янтарная к-ты. Образование последней и р-ция I с $FeCl_3$ доказывают существование I в энольной форме (I″). Присутствие метильной группы в боковой цепи показано образованием CH_3COOH при окислении I с помощью H_2CrO_4. ИК-спектр I, II, III, IV и V подтверждает наличие циклопропанового кольца. Помимо I из высококипящей фракции выделен продукт (15%), т. кип. 101—102°/7 *мм*; $n_D^{24,5}$ 1,5090; $[\alpha]_D$ —3,2° (c 4,96; сп.).

Г. Молдованская

2368. Исследование качества настоек полыни. Чишевская, Качмарек (Badania nad wartością nalewek piołunowych. Czyszewska St., Kaczmarek F.), Biul. Panstw. inst. nauk. leizn. surow rosl. w. Poznaniu, 1955, 1, № 4, 185—193 (польск.; рез. русс., нем.)

Изучены экстракты полыни (*Artemisia absinthium* L.): а) стабильный экстракт (СЭ) из свежего сырья, полученный действием 95° спирта, б) настойки (Н) из травы, высушенной при 30—32°, полученные действием спиртоводных р-ров различной крепости (10—90°). Предложены методы определения содержания эфирного масла (ЭМ) и «числа горечи» (ЧГ) в СЭ и Н, рекомендуемые для включения в фармакопею. Показано, что СЭ имеет ЭМ 0,138% и ЧГ 6000. Установлена целесообразность приготовления Н на 50° спирте; при этом Н имеет ЭМ 0,078% и ЧГ 2833 и является достаточно устойчивой.

С. Войткевич

2369. Экстракция эфирных масел при помощи нового процесса «Isol». Ровести (Estrazione di alcuni olii essenziali mediante il nuovo procedimento di isolizzazione. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1955, 37, № 3, 145—146 (итал.); Inds. parfum., 1956, 11, № 2, 51—52 (франц.)

Метод «Isol» (I — вода (idro), so — солюбилизация и l—липоиды), широко используемый в Италии для экстракции каротина, хлорофилла, холестерина, с успехом применен для извлечения эфирных масел из такого сырья, как ветиверия, пачули, цитрусовые. Метод основан на применении поверхностноактивных в-в в водн. суспензии, прост в выполнении, экономичен, не требует спец. аппаратуры. Применяемые поверхностноактивные в-ва (напр., продукт конденсации олеинового спирта с полиоксиэтиленом, так называемый «агезол 31») возвращаются обратно в произ-во. Этот метод дает более высокий выход эфирного масла, чем метод паровой перегонки.

К. Гусева

2370. «Белые ароматы». Ардицио (Bianche fragranze. Ardizio Pierre), Riv. ital. essenzeprofimi-piante offic-olii veget.-saponi, 1953, 35, № 1, 24—29 (итал.)

Обзор хим. соединений, входящих в состав душистого начала гардении, жасмина, апельсиновых цветов, нарцисса, ландыша (бензилацетат, коричный и фенилпропиловый спирты, жасмон, неролидол, фарнезол, линалоол, нерол и их ацетаты и др.) Библ. 32 назв.

З. Бобырь

2371. Свойства кумилацетальдегида. Джейкобс (Properties of cumylacetaldehyde Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 67, № 4, 59, 60, 62 (англ.)

Краткий обзор существующих методов получения кумилацетальдегида и его свойств. Е. Смольянинова

2372. Душистые вещества животного происхождения. Швейсхеймер (Animal odours and perfumes. Schweisheimer W.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 2, 57—59 (англ.)

Описаны продукты: мускус, цибет, касториум, серая амбра и мускрат; их нахождение в природе и применение в парфюмерии. С. Корэ

2373. Автомат для определения концентрации душистых веществ в воздухе. Кинг (Robot nose. King Terry), Purdue Engr, 1955, **51**, № 3, 44—45 (англ.)

2374. Действие на кожу мякоти плодов ***Diospyros Kaki*** **L. и** ***Rosa Canina*** **L. Брамбилла, Ровести** (Azione cucutanea delle polpe dei frutti di *Diospyros Kaki* L, e di *Rosa Canina* L. Brambilla Giuliana, Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi 1955, **37**, № 10. 544—546 (итал.)

См. РЖХим, 1957, 33898.

2375. Специфическая защита кожи в косметике. Бергвейн (Richtlinien und Formulierung spezifischer Hautschutz-Kosmetika. Bergwein Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 3, 59—60 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Описаны основные функции кожи человека и приведены рецептуры детского масла, крема, лосьона, пудры, защитного крема, крема от загара. Рекомендуется применение в детской косметике азулена, являющегося антиаллергич. успокаивающим зуд средством (0.2 *г* на 1 *кг* продукта). Для придания пудре антисептич. свойств вводят 0,2% ралубена (Raluben). А. Войцеховская

2376. Аналитические методы в косметике. Велон (Cosmétologie analytique. Vélon Pierre), Parfum. mod., 1955, **47**, № 46, XXI, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX (англ.).

Краткий обзор методов определения жирности кожи, оценки детергентов, анализа холестерина, определения силиконов в жирной смеси, контроля губной помады, определения уд. веса сухих пигментов, определения парафина в восках, потенциометрич. анализа к-т и изучения аллергич. действия на кожу компонентов косметич. препаратов. Е. Смольянинова

2377. Предварительное сообщение о реакции между тиогликолевой и азотистой кислотами. Уокер (Vorläufige Mitteilung üder Reaktion zwischen Thioglykolsäure und salpetriger Säure. Walker G. T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 5, 117 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При р-ции азотистой к-ты (I) с тиогликолевой к-той (II) получается красный р-р, сильно поглощающий в УФ-области спектра. На этом явлении основана разработка методики спектрального анализа II. По-видимому, красная окраска является результатом образования тионитрита II ф-лы $ONSCH_2CO_2H$, доказательством чего может служить выделение тионитрита при взаимодействии этилнитрита с II. З. Мильман

2378 К. Практика современной парфюмерии. Еллинек. Перев. с нем. (Practice of modern perfumery; tr. from the German. Jellinek Paul, Interscience, 1954, 219 p., doll. 4,75; Hill, Leonard, 25 s.) (англ.)

2379 П. Способ получения 6-метил-α-ионона и 6-метил-β-ионона. Шинц (Verfahren zur Herstellung von 6-Methyl-α-jononen und 6-Methyl-β-jonon. Schinz Hans) Firmenich & Co., successeurs de la Soc. An. M. Naef & Cie]. Пат. ФРГ 933149, 12.09.55

Патентуется способ получения смеси иронов (I) путем циклизации η-метилпсевдоирона (II), синтезированного из γ-метиллиналоола (III) через ε-метилгераниол (IV) и ε-метилцитраль. Установлено, что циклизацией II с H_3PO_4, BF_3 и разб. H_2SO_4 получают I с преобладанием α-ирона, в то время как с конц. H_2SO_4 — в основном β-ирон (V). Перемешиванием 6 час. при 150—155° 10 *кг* III, 7 *кг* $(CH_3CO)_2O$ и 7 *кг* лед. CH_3COOH получают ацетат IV, выход 5,6 *кг*, т. кип. 71—74°/0,2 *мм*. Омылением (3 часа) 4,5 *кг* этого продукта р-ром 3 *кг* KOH в 15 *л* CH_3OH получают IV, выход 2,7 *кг*, т. кип. 73—74°/0,2 *мм*; аллофанат, т. пл. 108—109°. Для получения II смесь 2,7 *кг* IV, 6 *кг* изопропилата алюминия и 90 *л* абс. $(CH_3)_2CO$ кипятят 60 час. и при 0° обрабатывают эфирным р-ром HCl, выход 1,08 *кг*, т. кип. 91—92° (0,01 *мм*, n_D^{20} 1,5338, d_4^{20} 0.9044; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148—150°. Для получения I 1 *кг* II смешивают с 4 *кг* H_3PO_4 (d_4^{15} 1,65) при (—4°)—0°, выдерживают 20 мин. при 0° и нагревают 15 мин. при 50—55°, выход 660 *г* (неочищ.), после очистки через фенилсемикарбазон и изомеризации с HCOOH, т. кип. 70—71°/0,01 *мм*, n_D^{19} 1,5012, d_4^{19} 0,9337 (15%, V, определено спектроскопически). Р-р 1 *кг* II в 4 *кг* толуола насыщают BF_3 до повышения т-ры с —5° до 15°. При —5° обрабатывают 10%-ным NaOH, очищают через бетаингидразон и получают I, выход 700 *г*, т. кип. 90—94°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 0,936 (20% V, определено спектроскопически). К охлажденной до —10° смеси 3,5 *кг* 98%-ной H_2SO_4 и 1,5 *кг* лед. CH_3COOH приливают 1 *кг* II. При 20—25° перемешивают 20 мин. и получают I, выход 720 *г* (неочищ.). Перегонкой на колонне (Ind. and Eng. Chem., 1941, **33**, 639) выделяют V, т. кип. 75—76°/0,01 *мм*, n_D^{16} 1,5197, d_4^{16} 0,9551. С. Кустова

2380 П. Получение из ***м*****- и** ***n*****-цимола синтетических душистых веществ с запахом мускуса** (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Moschusriechstoffen aus *m*- und *p*-Cymol) [P. F. W. of Amerika Inc.]. Пат. ФРГ 918747, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4720—4721 (нем.)]

Для получения из *м*- и *n*-цимола душистых в-в, обладающих запахом мускуса в *м*- или *n*-цимол вводят алкильную группу с 4—6 атомами С (лучше *трет*-C_5H_{11}) путем: а) алкилирования цимола (I) галоидным алкилом по Фриделю — Крафтсу; б) алкилирования I соответствующим спиртом или алкеном в присутствии H_2SO_4 или $ZnCl_2$; в) ацилирования I ацилгалогенидом по Фриделю — Крафтсу с последующим восстановлением образовавшегося кетона в алкилцимол. Полученные алкилцимолы превращают в соответствующие метилкетоны ацетилированием CH_3COCl по Фриделю — Крафтсу. Таким образом получены: *трет*-амил-*n*-цимолметилкетон, т. кип. 158—159°, т. пл. ~25—46°, d^{15} 0,985 (смесь изомеров); метилизобутилкарбинил-*n*-цимолметилкетон, т. кип. 140°/2 *мм* (из метилизобутилкарбинил-*n*-цимола и CH_3COCl); изоамил-*n*-цимолметилкетон, т. кип. 110°/0,3 *мм* (из изоамил-*n*-цимола и CH_3COCl) и втор-бутил-*n*-цимолметилкетон, т. кип. 128°/5 *мм* (из втор-бутил-*n*-цимола и CH_3COCl). Н. Фрумкина

2381 П. Способ приготовления средств для защиты от солнечных ожогов. Цирм (Verfahren zur Herstellung von Lichtschutzmitteln. Zirm Konrad L.). Австр. пат. 181369, 10.03.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5785 (англ.)]

При произ-ве средств для защиты кожи от эритемы эфиры 9, 10, 13-октадекатриенкарбоновой к-ты (предпочтительно, триглицериды) эмульгируют при помощи ланолина или воды. Эфиры лучше растворять в подходящем маслянистом р-рителе (напр., масле земляного ореха). Напр., 5 ч. моностеарата глицерина эмульгируют с 65 ч. белого вазелина и 30 ч. концентрата, со-

держащего 80% глицеринового эфира указанной к-ты; или 20 ч. этилового эфира этой к-ты растворяют в 80 ч. масла земляного ореха или вазелинового масла.

Н. Любошиц

2382 П. Составы для чистки зубов. С л а й (Dentifrice compositions. S l y G.). Австрал. пат. 163021, 9.06.55

Патентуется состав для чистки зубов, содержащий тиротрицин и в качестве полирующего средства фосфаты или карбонаты Ca или Mg с добавлением нерастворимой соли полиметафосфорной к-ты.

Ю. Вендельштейн

2383 П. Изготовление пасты для удаления лака для ногтей. П и л ь х м а й р (Procédé de préparation de pate dissolvante pour vernis a ongles. P i c h l m a y r H.) Франц. пат. 1060561, 2.04. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3506 (нем.)]

Патентуется паста для удаления лака для ногтей, состоящая (в ч): из 5 метилцеллюлозы, 1,5 нитроцеллюлозы, 1 лецитина, 55 трихлорэтилена, 17 метанола, 11 этилацетата и 9,5 диацетилового спирта.

А. Бугоркова

2384 П. Косметический крем против потения. Х е н к и н, М е с с и н а (Crème cosmétique stabilisée contre la transpiration. H e n k i n H y m a n, M e s s i n a R a l p h P.) [Colgate Palmolive Co.]. Франц. пат.1096011, 8.06.55 [Inds parfum., 1955, 10, № 11, 477 (франц.)]

Предлагается крем, представляющий собой эмульсию типа «масло в воде» и содержащий ингибитор, задерживающий выделение пота; агент, диспергирующий масляную фазу в водной, и стабилизатор эмульсии.

Е. Кабошина

2385 П. Необесцвечивающийся бриллиантин. Ф о к с, Х и л с, А н д е р с о н (Fade-proof brilliantine. F o x A r t h u r L., H i l l s S h o r t, A n d e r s o n A l b i n F.) [Colgate-Palmolive Co.]. Канад. пат. 516089, 30.08.55

Патентуется следующий состав бриллиантина: ~5% моноэфира лауриновой к-ты и пропиленгликоля, ~0,2% (от 0,1 до 1%) бензоилрезорцина для предохранения от обесцвечивания, 1,13% отдушки, ~89,67% минер. масла, ~2% желтой № 3 и ~2% оранжевой № 2 краски F' Dand C (0,1%-ный р-р в минер. масле).

Г. Молдованская

2386 П. Состав бриллиантина (Brilliantine composition) [Laboratories Scientifiques de Neuilly] Австрал. пат. 164666, 01.09.55

Патентуется состав бриллиантина, состоящего из гелеобразного при повышенной т-ре, не имеющего цвета и запаха углеводорода (с вязкостью 5—27,5 единицы Энглера и уд. в. 0,85—0,89) и мыла (4—12% от веса углеводорода), образованного алифатич. жирными к-тами с 16—18 атомами C и Al, Mg или Zn. Бриллиантин имеет вид прозрачного вязкого, но не липкого крема, при выдавливании из круглого отверстия сохраняет цилиндрич. форму, тиксотропен, гомогенен, нетекуч, устойчив вплоть до 100°, нейтрален, без запаха и нерастворим в спирте.

Г. Молдованская

2387 П. Стабилизированные сульфитные растворы. Д е- М и т т, Р и д (Stabilized sulfite solutions. D e- M y t t L o u i s, R e e d B a y m o n d E.) [Raymond Lab., Inc.]. Канад. пат. 509099, 11.01.55

Патентуются стабильные водн. щел. сульфитные р-ры для завивки волос, содержащие сульфит щел. металла, основную буферную соль для поддержания щел. pH, небольшие кол-ва ионов металла, обычно ускоряющего окисление сульфита (Cu, Co, Mn и Fe), а также в-во, связывающее эти ионы: *трет*-аминополикарбоновые к-ты или их соли, напр., соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, или соединения строения $(HOOC \cdot CH_2)_2NR-[N(R)CH_2COOH]_x N(CH_2COOH)_2$, где X равен нулю или положительному целому числу, а R — алкиленовые группы, содержащие ≤4 атомов C.

Б. Мерков

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

2388. О работе научно-исследовательского института резиновой промышленности. П у м п я н с к и й И. М., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 186—187

2389. Химия каучука. И м о т о (ゴムの化學・井本稔), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test Mater., 1956, 5, № 29, 75—82 (япон.)

2390. Определение содержания магния, общего фосфора и свободного фосфата в каучуковом латексе. Т а н н и к л и ф ф (Determination of magnesium, total phosphorus and free phosphate in rubber latex. T u n n i c l i f f e M. E.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, 31, № 5, T141—T149 (англ.)

Описаны методики колич. определения Mg, P и ортофосфата в каучуковом латексе.

Н. Павлов

2391. Натуральный каучук с улучшенными технологическими свойствами. Б е й к е р (Superior processing rubber. B a k e r H. C.), Rubber India, 1955, 7, № 11, 25—27 (англ.); Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, 32, № 3, T77—T96 (англ.); Planter, 1956, 32, № 4, 218—219 (англ.)

Каучук, обладающий лучшей обрабатываемостью, приготовляют смешением 4 ч. свежего натурального латекса и 1 ч. вулканизованного латекса, пропущенного один раз через центробежный очиститель для удаления вулканизующих агентов. Смесь обычным образом коагулируют и из коагулюма приготовляют креп или смокед-шитс. Полученный каучук несколько желтее, чем обычный креп и быстрее пластицируется на нагретых вальцах, образуя гладкую шкурку, усадка которой значительно меньше, чем у шкурки из обычного крепа при одинаковых условиях. Шприцованные и каландрованные изделия из ненаполненных смесей на основе этого каучука незначительно изменяют размеры и форму сечения при хранении и имеют гладкую поверхность. Термопластичность смесей из этого каучука невысока и, напр., тонкостенные трубки, вулканизуемые острым паром или горячим воздухом, сравнительно мало деформируются на начальных стадиях этого процесса; усадка вулканизатов также меньше, чем обычных.

Ю. Дубинкер

2392. Ингибиторы окисления каучуков (связь между структурой молекулы и эффективностью действия ингибиторов). К у з ь м и н с к и й А. С., А н г е р т Л. Г., Докл. АН СССР, 1954, 96, № 6, 1187—1189

Изучалась зависимость подвижности аминного H (I) от структуры молекулы вторичного ароматич. амина. Подвижность I оценивалась по скорости р-ции аминов с в-вом, способным к отрыву I — α,α-дифенил-β-пикрилгидразилом (II). Последний представляет собой свободный радикал, способный сохраняться длительное время в кристаллич. виде и в бзл.-р-ре. Показано, что р-ция II с вторичными аминами протекает действительно с отрывом I. Подвижность I растет с повышением эффекта сопряжения в молекуле амина и введением пара-заместителей в фенильное кольцо. Защитные свойства вторичных аминов повышаются с увеличением подвижности I. Эффективность ингибитора оценивалась по скорости изменения высокоэластич. равновесного модуля термовулканизатов каучука при его окислении в присутствии данного ингибитора. Скорость структурных изменений вулканизатов при окислении зависит от

прочности связи N — H в молекуле ароматич. амина. Чем легче происходит отрыв H от молекулы ингибитора, тем выше его защитные свойства. И. Ходжаева

2393. **Морфология новых синтетических эластомеров.** **Хаузер** (The morphology of new synthetic elastomers. Hauser Ernst A.), Rubber Age, 1956, **78**, № 5, 713—717 (англ.)

Методами микроскопии, электронной микроскопии и рентгенографии исследовались образцы Li-изопренового «кораллового» каучука (I) и бутадиенстирольного сополимера, полученного полимеризацией с алфиновым катализатором (II). Проведено сравнение полученных результатов с данными для стандартных образцов НК, балаты и бутадиенстирольных каучуков (III). Микрофотографии I и НК в основном аналогичны. На тех и других видны тонкие нити (высокомолекулярная фракция) наряду с глобулами различной величины (низкомолекулярная фракция). Более резкий максимум на рентгенограмме для нерастянутого I по сравнению с НК объясняется наличием в последнем смол. II по своей морфологии сильно отличается от III и также приближается к НК. А. Лебедев

2394. **Применение неопрена и хайпалона при повышенной температуре.** **Смук** (Einsatz von Neoprene und Hypalon bei hoher Temperatur. Smook M. A.), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 12 WT 314—WT317 (нем.)

Резины из неопрена (I) и хайпалона (II) (хлорсульфированный полиэтилен), наполненные мелом, обладают высокой теплостойкостью при 150°. Растянутые на 100% резины из II сохраняют свои свойства при т-ре на 15—20° выше, чем резины из I. Резины из I выдерживают 121° в течение 4 недель и 150°—3 дня, резины из II в 3 раза долговечнее. Сопротивление разрыву резин из I или II, наполненных сажей, при 100° в 2 раза меньше, чем при 25°. Резины из II, вулканизованные с MgO, обладают меньшим остаточным удлинением, чем вулканизованные с PbO. В рецепт теплостойких резин из I не должны входить S или в-ва, отщепляющие ее при нагревании. В качестве вулканизующего агента рекомендуют ZnO, в качестве ускорителя — 2-меркаптоимидазолин, в качестве противостарителя — *n*-(*n*-толилсульфониламидо)-дифениламин (Аранокс). Смеси из II рекомендуют вулканизовать смесью PbO и MgO (20 : 10) с комбинацией дипентаметилентиурамтетрасульфида и альтакса (0,75 : 0,5). В качестве противостарителей рекомендуют полимеризованный триметилдигидрохинолин или дибутилдитиокарбамат Ni. И. Туторский

2395. **О методах оценки качества бутадиенстирольных каучуков.** **Ходжаева И. В., Гуль В. Е., Догадкин Б. А.,** Хим. пром-сть, 1955, № 5, 16—21

На динамометре типа Поляньи измерялся неравновесный модуль растяжения при 100%-ном удлинении (M_{100}) ста партий сырого каучука СКС-30, полученных в разное время на разных з-дах. Одновременно определялись твердость по Дефо (Д) и основные физ.-мех. показатели стандартных вулканизатов. Между M_{100} и Д существует линейная зависимость, позволяющая рассчитывать величину Д, зная значения M_{100}. Чем выше M_{100} сырого каучука, тем ниже относительное удлинение и выше модули его вулканизатов. Сопоставление содержания гель-фракции в каучуке с M_{100} показало, что между ними в первом приближении также имеется линейная зависимость. M_{100} является чувствительным показателем, позволяющим выяснить направленность процессов, протекающих в полимере. Для оценки упругих свойств был измерен «показатель ползучести» (П) — величина относительной деформации, развивающейся за определенное время под действием определенной начальной нагрузки. С уменьшением П увеличивается M_{100}, содержание гель-фракции, время термопластикации, и модули вулканизатов, уменьшаются сопротивление разрыву, относительное удлинение, усталостная прочность и коэфф. старения вулканизатов. Предложены 2 метода для оценки качества каучука СКС-30: по M_{100} и П. И. Ходжаева

2396. **Каучуки на основе изоцианатов.** **Маутон** (Rubbers op isocyanaat basis. Mouton E. J.), Plastica, 1955, **8**, № 8, 404—407, 437 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Описаны свойства, методы обработки и применение уретановых каучуков: I-гумми, вулколлана, хемигума SL, адипрена B и вулкапрена. И. Ходжаева

2397. **Современные синтетические каучуки.** **Камбара** (最近の合成ゴム. 神原周), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan. Soc., Test. Mater., 1956, 5, № 29, 83—87 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. Д. Сандомирский

2398. **Стойкость каучуков к действию масел и различных химических веществ.** **Иноуэ** (耐油,耐藥品性ゴム・井上良三),材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 123—127 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. Д. Сандомирский

2399. **Идентификация масел в масляных каучуках с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения.** **Прем, Дьюк** (Oil identification in oil-polymer masterbatches from ultra-violet absorption spectra. Prem D., Duke J.), Rubber World, 1956, **133**, № 5, 659—664 (англ.)

Исследованы девять различных образцов бутадиенстирольных и полибутадиеновых каучуков и полученные из них масляные каучуки, заправленные рядом производственных масел с известными спектрами поглощения (см. РЖХим, 1956, 63067). Предварительным анализом установлено процентное содержание масла в каучуке. Образцы (всего 39) растворялись в *н*-гептане или смеси 85% метилциклогексана и 15% абс. эфира с последующим разбавлением *н*-гептаном до получения нужных оптических характеристик. Измерялась оптич. плотность $A = \lg (I_0/I)$, (I_0— интенсивность падающего, I — интенсивность прошедшего через образец луча) для полимера и масляных каучуков на его основе для волн 220—270 *mμ* через интервал 1—2 *mμ*. В каждом случае, зная конц-ию масла, рассчитывался индекс оптич. плотности для этого последнего. Строя график зависимости этого индекса для масел от длины волны и сравнивая его с таковыми для исследованных масел, идентифицируют последние. Однозначность выводов определяется точностью определения процентного содержания масла в каучуке и влиянием других составных частей (напр., противоокислителя) на способность поглощать УФ-лучи. Во всяком случае, группа масла (ароматич., неароматич., нафтеновые) может быть определена, если известен тип полимера и хотя бы приблизительно конц-ия масла и стабилизатора. В. Кулезнев

2400. **Уравнение устойчивости масляных каучуков.** **Тафт, Спайдер, Дьюк, Муни** (Equation governing stability of oil masterbatches. Taft W. K., Snyder A. D., Duke J. T., Mooney H. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 336—338 (англ.)

Масляные каучуки с 37,5 ч. различных масел получали обычным способом из латекса GR-S, приготовленного по рецепту с пирофосфатом Fe, и эмульсии масла и высушивали в вакууме при ~20°. Измеряли содержание геля и вязкость разб. р-ров образцов, подвергавшихся старению при 60° на воздухе до 30 дней. Ацетоновый экстракт при этом не изменялся. Быстрое ухудшение свойств при хранении наблюдается для образцов, содержащих пирофосфат Fe и масла с высоким содержа-

нием ароматич. углеводородов. Кинетика р-ции деструкции определяется эмпирическим ур-нием $V - A = B[\exp(-at)]$, где V—исправленная вязкость разб. р-ра образца (с учетом присутствия некаучуковых составляющих), t — время в днях. A, B и a — константы, причем A — минимальная достижимая вязкость разб. р-ра (на нее сильно влияет противоокислитель и ряд в-в, присутствующих в маслах), B — указывает на степень изменения вязкости при деструкции, но не определяет скорости последней, a — зависит от состава масла, латекса, противоокислителя и др., характеризует степень окисленности масла и полимера, связана со скоростью деструкции. Зависимость вязкости разб. р-ров от времени старения при 60° для большинства масел выражается монотонными кривыми, причем их наклон тем меньше, чем меньше непредельность масла. Ряд кривых после 20 дней старения резко подымается вверх, отражая начавшиеся процессы структурирования каучука. Все производственные масла по увеличению ускоряющего действия на деструктивные процессы располагаются в ряд, соответствующий росту их ненасыщенности. В. Кулезнев

2401. **Исследования вулканизованного каучука. IV. Сравнение нагревания вулканизата на воздухе и в углекислом газе. V. Влияние некоторых ускорителей на связанную серу. Морита** (加硫ゴムの研究. 第 4 報. 加硫ゴムの空氣中加熱と炭酸ガス中加熱の比較. 第 5 報. 數種の加硫促進劑の結合硫黄に及ぼす影響. 森田榮一), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1955, **28**, № 12, 799—805, 860; 1956, **29**, № 2, 77—82 (япон.; рез. англ.)

Ненаполненные вулканизаты из НК, вулканизованные с каптаксом (I), нагревались на воздухе, в O_2 или в CO_2 при 70—80°. Уменьшение содержания свободной S ингибируется O_2. При высоком содержании свободной S содержание общей S уменьшается при нагревании на воздухе. Содержание сульфидной S уменьшается при нагревании на воздухе, но увеличивается при нагревании в CO_2. Изменение содержания S, связанной с каучуком, но удаляемой смесью H_2O_2 и CH_3COOH в виде сульфата (S_α), зависит от исходного состояния вулканизата и условий нагревания. Превращение S в S, связанную с каучуком и не удаляемую указанной смесью (S_β), протекает легко при нагревании в CO_2 и медленно в присутствии O_2. Это превращение в атмосфере CO_2 ускоряется при повышении т-ры, однако максим. густота сетки при этом уменьшается. Нагревание на воздухе и в CO_2 вызывает увеличение числа поперечных связей; в первом случае этот эффект достигается главным образом за счет воздействия O_2. Взаимное превращение различных модификаций связанной S одинаково в случае вулканизатов с I и альтаксом, что указывает на переход альтакса в I при вулканизации. Физ. и хим. свойства вулканизатов с сантокюром отличаются от свойств вулканизатов с I или альтаксом, что указывает на участие амина в р-циях вулканизации. Густота сетки и сопротивление разрыву в оптимуме вулканизатов с дифенилгуанидином (II) выше, чем с I. При определенном кол-ве общей связанной S отношение S_α и сульфидной S больше в вулканизатах с II, чем с I. При низком значении свободной S в процессе вулканизации наблюдается переход S_α в сульфидную S и в S_β. Часть III см. РЖХим, 1956, 52414. И. Туторский

2402. **Вулканизация нитрильного каучука перекисями. Лафтер** (Peroxide cures of nitrile rubber. Lufter C. H.), Rubber World, 1956, **133**, № 4, 511—518, 522 (англ.)

При вулканизации смесей из хайкара с различным содержанием нитрильных групп гидроперекисями диизопропилбензола, параментана или кумола по модулям вулканизаты приближаются к тиурамовым, обладают пониженной т-рой хрупкости, высоким сопротивлением старению, но меньшим сопротивлением разрыву и относительным удлинением, смеси подвержены преждевременной вулканизации. Хайкар с высоким содержанием нитрильных групп способен вулканизоваться одной перекисью, без ZnO и стеариновой к-ты. Неозон Д незначительно уменьшает склонность смесей к преждевременной вулканизации и снижает сопротивление разрыву, *п*-нитрозодифениламин не влияет на преждевременную вулканизацию и значительно уменьшает сопротивление разрыву. Смеси с перекисью изопропилбензола (I) из хайкара с высоким содержанием нитрильных групп обладают склонностью к преждевременной вулканизации, при малом содержании нитрильных групп последняя отсутствует. Вулканизаты с I имеют более высокие сопротивление разрыву и относительное удлинение, чем с гидроперекисью, и низкое остаточное сжатие. I способна вулканизовать смеси из хайкара, наполненные каолином. И. Туторский

2403. **Разрушение ненаполненных вулканизатов в горячем воздухе и релаксация напряжения. Ямада, Коно** (純ゴム配合加硫物の熱空氣中劣化と伸長歪力の緩和. 山田昌男, 河野正隆), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, **19**, № 2, 134—139, 155 (япон.; рез. англ.)

Каучук, вулканизованный 1) только с тиурамом, 2) с S и каптаксом, 3) с S и дифенилгуанидином, нагревался на воздухе при 100±1°. Изменение свойств вулканизатов при нагревании оценивалось по способности растянутых образцов сохранять напряжение в процессе старения и по их остаточному удлинению. Ход кривых сопротивление разрыву — время старения и остаточное напряжение — время старения хорошо совпадает друг с другом. Величина энергетич. потерь, по-видимому, может характеризовать поведение вулканизатов при старении. И. Ходжаева

2404. **Окислительная и неокислительная тепловая деструкция каучука. Амеронген** (Oxidative and nonoxidative thermal degradasion of rubber. Amerongen G. J. van), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2565—2574 (англ.)

Изучалось изменение свойств НК, некоторых СК и их ненаполненных и сажевых вулканизатов (В) в процессе теплового старения при различных т-рах в присутствии и отсутствие O_2. Нагревание в обоих случаях приводит к снижению мол. веса НК и к ухудшению физ.-мех. свойств (ФМС) его В, но в присутствии O_2 этот процесс протекает быстрее и при более низкой т-ре. Вулканизация ускоряет окисление; при 16% связанной S наблюдается максим. ускорение. Энергия активации р-ции окисления НК 24,7 *ккал/моль* для ненаполненных и 18 *ккал/моль* для сажевых В (с 50% канальной сажи). В с канальной сажей окисляются быстрее, чем с печной, и равное кол-во связанного O_2 сильнее ухудшает их ФМС. В, полученные с тетраметилтиурамдисульфидом (без S), при нагревании в присутствии O_2 окисляются медленнее, чем серные В, и окисление меньше влияет на их ФМС. GR-S, неопрен и пербунан-18 окисляются быстрее, а бутилкаучук — медленнее, чем НК. Нагревание GR-S низкотемпературной полимеризации без доступа O_2 сопровождается повышением сопротивления разрыву и твердости и снижением относительного удлинения и способности к набуханию в органич. р-рителях; при нагревании в присутствии O_2 прочность падает, но меньше, чем в случае НК. Таким образом, при тепловом старении НК преобладает деструкция, а в случае GR-S — структурирование. Худшее сопротивление истиранию шин с протектором на основе НК объясняется более сильным по сравнению с СК падением поверхностной прочности его В в результате окислительного старения при кратковремен-

ных воздействиях высоких т-р в процессе эксплуатации.

А. Лебедев

2405. Деструкция масляных каучуков в присутствии солей металлов. Митчелл, Эмбри, Мак-Фарлан (Degradation of oil-extended polymers in presence of metal salts. Mitchell J. M., Embree W. H., MacFarlane R. B.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 345—348 (англ.)

Исследовалось влияние Fe, Cu и других металлов на изменение свойств бутадиенстирольного масляного каучука в процессе ускоренного старения на воздухе при 66° и ~20°. По данным ускоренного старения металлы по возрастанию деструктирующего действия располагаются в ряд: Cr, Co, Fe, Mn, Cu. Действие Sn, Zn, Ni незначительно; увеличение содержания Fe более 0,05 ч. перестает ускорять деструкцию, при этом безразлично вводить ли Fe в латекс в виде сульфата или пирофосфатного комплекса. Влияние масел на деструкцию зависит от содержания в них ароматики. По данным старения при хранении, Fe значительно менее активно, чем Cu. Отмывка Cu водой или р-рами связывающих ее в-в не дала заметных результатов. Fe в виде загрязнений менее активно, чем его сульфат и пирофосфат. Cr и Mn дают некоторое повышение вязкости по Муни, сопровождающееся затем резким ее падением. Физ. свойства вулканизатов деструктированных каучуков лишь немного хуже обычных. Из рецептуры масляных каучуков необходимо исключать Fe.

В. Кулезнев.

2406. Озонное растрескивание вулканизатов GR-S при двумерном растяжении. Оссефорт, Таухи (Ozone crazing of biaxially stressed GR-S vulcanizates. Ossefort Z. T., Touhey W. J.), Rubber World, 1955, **132**, № 1, 62—63, 70 (англ.)

Вулканизаты GR-S подвергались старению в озонной камере в темноте при одно- и двумерном растяжении. Для сравнения один образец подвергался атмосферному старению. Растрескивание вулканизатов проверялось визуально при 20- и 5-кратном увеличении. При одномерном растяжении образовывались типичные для озонного старения правильные трещины, направленные перпендикулярно к оси напряжения. При двумерном растяжении появились беспорядочные волосные трещины, обычно приписываемые действию света, активировавшего окисление каучука. Растрескивание растянутых вулканизатов может вызываться одним O_3 в отсутствие света. Фотографии подтверждают сходство между характером растрескивания шинной покрышки и растрескиванием, вызываемым O_3 в темноте при двумерном растяжении.

И. Ходжаева

2407. Вещества, защищающие вулканизаты GR-S от озонного растрескивания. Шоу, Оссефорт, Таухи (Antiozidants for GR-S rubber. Shaw R. F., Ossefort Z. T., Touhey W. J.), Rubber World, 1954, **130**, № 5, 636—642 (англ.)

Синтезированы и испытаны промышленные противостарители с целью выявления в-в, способных защищать вулканизаты GR-S от озонного растрескивания («антиозиданты») (I). I должны обладать специфич. противоозонным действием; низкой летучестью; ограниченной растворимостью для обеспечения миграции на поверхность; устойчивостью при тепловом старении; доступностью. I не должны изменять цвета резин. Растянутые вулканизаты GR-S подвергались статич. и динамич. испытаниям в озонной камере (при 55,5° и конц-ии O_3 25 ± 1 ч. на 100 млн. ч. воздуха) и в атмосферных условиях. Критерием служило время до появления первых трещин. Наилучшими защитными св-вами обладают алкил-*п*-фенилендиамины $(RNH)_2$ A, где R — H, фенил или алкил с ⩾20 атомами C; A — 1—3 ароматич. кольца, соединенные вместе или с группой CH_2. Образцы, содержащие 3—5 ч. I на 100 ч. каучука, не растрескивались в течение 2 лет при атмосферном старении. Ускоренные испытания в озонной камере плохо коррелируют с атмосферным старением из-за колебаний конц-ии O_3 в атмосфере. Воски с т. пл. 70±5° в кол-ве 1—3 ч., недостаточные сами по себе для обеспечения защиты от O_3, способствуют миграции I на поверхность каучука, что особенно важно при использовании высокомолекулярных ароматич. аминов, молекулы которых обладают ограниченной подвижностью. Для уменьшения летучести I рекомендуется повышение их мол. веса до определенных пределов (до 19 алкильных групп). Лучшие результаты дает N, N'-диоктил-*п*-фенилендиамин (II). Понижение т-ры полимеризации и содержания стирола в GR-S приводит к уменьшению сопротивления озонному растрескиванию. При повышении содержания стирола необходимо увеличить конц-ии I в смесях. Для увеличения озоностойкости смесей, содержащих I, рекомендуется прибавлять неозон Д или Age Rite Resin D. I, особенно II, повышают устойчивость при тепловом старении.

И. Ходжаева

2408. Защитные материалы для каучука: противостарители, вещества, защищающие от действия озона и воски. Отчет о семинаре Акронской резиновой группы. Противостарители общего назначения для синтетических каучуков. Нил (Protective materials for rubber: antioxidants, antiozonants and waxes. Report of a symposium sponsored by the Akron rubber group. General antioxidants for synthetic rubber products. Neal A. M.), Rubber Age, 1955, **77**, № 5, 705—706 (англ.)

Противостарители общего назначения — неозон Д, продукты р-ции кетонов и дифениламинов более эффективны в смесях из СК, чем из НК, особенно если окисление сопровождается затвердеванием изделия. Противостарители спец. назначения, напр., антифлексинги, более активны в смесях из НК, что связано с их способностью предотвращать образование трещин, но не препятствовать их прорастанию. Испытания на ускоренное старение не позволяют предсказывать продолжительность службы резиновых изделий в условиях эксплуатации. Наилучшая корреляция получена для неопрена, смеси которого исключительно стойки к окислению, особенно в присутствии неозона Д. Применение повышенных кол-в противостарителей общего назначения в неопреновых смесях сильно повышает сопротивление озонному растрескиванию.

И. Ходжаева

2409. Влияние изменений противостарителя на вулканизаты каучука. Зависимость между поглощением кислорода и изменением физических свойств. Шелтон, Кокс, Уиккем (Effect of inhibitor variations in rubber vulcanizates. Relationship between oxygen absorption and changes in physical properties. Shelton J. Reid, Cox William L., Wickham William T.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2559—2564 (англ.)

Проводилось сравнительное изучение скорости поглощения O_2 сажевыми вулканизатами GR-S (I) при 101° и НК (II) при 91° и изменения их физ.-мех. свойств (ФМС) в присутствии различных кол-в противостарителей: фенил-β-нафтиламина (III) (для I и II), N, N'-ди-*втор*-бутил-*п*-фенилендиамина (IV), 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (V) и гидрохинона (VI) (только для II). Для III, V и VI в случае II найдена оптим. конц-ия, выше которой наблюдается повышение скорости окисления каучука и ухудшения ФМС. Для III в I также имеется оптимум конц-ии, соответствующий миним. скорости окисления, но дальнейшее увеличение содержания III не приводит к ускорению падения ФМС вулканизатов при тепловом старении. IV мало влияет на скорость окисления II, но оказывает значительное стабилизующее действие на ФМС. При равном кол-ве поглощенного каучуком O_2 амины являются лучшими противоста-

рителями, чем фенолы. В большинстве случаев существует корреляция между поглощением O_2 и изменением ФМС резин, но имеются исключения, когда р-ции деструкции изменяются без соответствующего изменения суммарной скорости окисления. А. Лебедев

2410. **Невыцветающие противостарители. Вильямс** (Non-staining antioxidants. Williams G. E.), Trans and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, **32/3**, № 1, P43—P54 (англ.)

Обзор свойств и применения. Библ. 30 назв. А. Лебедев

2411. **Обкладка химической аппаратуры резиной из синтетических каучуков. Сиба** (合成ゴムライニング・椎業雲八), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 10, 668—677 (япон.)

2412. **Применение синтетических каучуков в производстве электрических проводов. Ямада** (電線工業と合成ゴム・山田哲三), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 29, 132—137 (япон.)

2413. **Современные тенденции в области применения каучука и пластмасс как изоляционных материалов для силовых кабелей. Танака** (動力ケーブル用絶緣材料としてのゴムプラスチツクの最近の趨勢について・田中郁雄), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 30, 148—157 (япон.)

2414. **Испытание резин при низких температурах. Описание и применение новых субарктических приборов для пяти видов различных испытаний. Браун** (Testing of rubber at low temperatures. A description of a new sub-arctic testing apparatus and its application to five separate and distinct valid tests. Brown Robert), Rubber Age, 1955, **78**, № 2, 245—247 (англ.)

Изготовлена камера, в которой при постоянной т-ре от +70 до —78° можно проводить пять различных испытаний резин. 1. Испытание на сгиб для определения хрупкости резин. Определяют появление трещин при резком сближении концов образца, охлажденного в согнутом состоянии. 2. Определение остаточной деформации сжатия при замораживании. 3. Определение жесткости с помощью весов Жоли. 4. Испытание ячеистой резины на сжатие при т-ре ~20 и —40°. 5. Определение модуля Юнга по величине прогиба под заданным грузом замороженной резиновой балки, свободно расположенной на двух опорах. Зависимость кривой изменения модуля с т-рой от времени замораживания позволяет определить наличие стеклования и кристаллизации. М. Хромов

2415. **Исследования методов анализа органических ингредиентов. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения органических ингредиентов. Кавагути, Уэда, Кога** (有機配合劑分析法に關する研究. 第1報・有機配合劑の紫外吸收スペクトルについて・川口輝雄,植田資一,古賀曠), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 9, 525—530, 585 (япон.; рез. англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения 20 ускорителей, 10 противостарителей, 1 замедлителя преждевременной вулканизации (N-нитрозодифениламин) и 8-мягчителей в хлф.или сп. р-рах. Почти все ингредиенты могут быть определены при конц-ии 1—2 *мг* на 100 *мл* р-рителя. Обсуждена связь между хим. составом и спектрами поглощения. И. Туторский

2416 К. **Технология резины. Т. 2. Обработка каучука и свойства резины. Бабек, Добиаш** (Gumárenská technologie. 2. díl. Zpracování kaučuku a vlastností pryže. Bábek M., Dobiaš L. Praha, GNTL, 1955, 591, 3 s. il., 50. 80 Kčs.) (чеш.)

2417 К. **Связь между молекулярной структурой каучука и его физическими свойствами и основные методы исследования. Ярмай, Варшаньи** (A kaucsuk molekuláris szerkezetének és fizikai tulajdonságainek, összafüggése es a legfontosabb vizsgálati eljárások. Jármay Zoltan, Varsanyi Gyula. Budapest, 1955, 88 l., 18 ft.) (венг.)

2418 К. **Успехи технологии резины. Ежегодники за 1953, 1954, 1955 гг.** Ред. **Дрейкли** (Annual report on the progress of rubber technology. 1953, 17, IX + 173 pp. IL, I sh.; 1954, 18, IX + 186 pp, IL, I sh; 1955, 19, VIII + 158 pp, IL, I sh; Ed. Drakeley T. J. London, Inst. Rubber Ind.) (англ.)

2419 К. **Международный сборник по каучуку, пластмассам и смежным областям** (Recueil international du caoutchouc des matières replastiques et des activités connexes. (Inst. franç. caoutchouc, Brit. rubber develop. board, Rubber stichting). 7 éd. Paris, Annuaires internat. Rousset, 1955, Lxxvi, 360, Lxxiv, 352 p., 2 000 fr.) (франц.)

2420 К. **Общая технология синтетических каучуков. Крючков А. П. Перев. с русс.** (Obecná technologie synthetických kaučuku. Krjučkov A. P. Z ruš. Praha, SNTL, 1955, 334, [1] s., il., 19 Kčs) (чеш.)

2421 П. **Способ стабилизации латекса и стабилизованная смесь. Холл** (Method of stabilizing latex and stabilized latex composition. Hall Alan Montague) [B. B. Chemical Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 516073, 516074, 30.08.55

Для стабилизации щел. натурального латекса на каждой глобуле создают слой из продукта р-ции по крайней мере 0,5 или 2—4 вес. ч. казеина с 1 ч. мочевины, осажденного на глобулах формальдегидом. Чтобы воспрепятствовать коагуляции каучуковых частиц при прибавлении к латексу полярных р-рителей, осажденное в-во должно составлять ⩾1,5 или 4,5 вес. ч. на 100 вес. ч. сухого каучука. М. Лурье

2422 П. **Латексная смесь** (Rubber latex composition) [B. B. Chemical Co. of Aust. Ltd]. Австрал. пат. 164243, 4.08.55

Смесь состоит из латекса и небольшого кол-ва фенилтиокарбамида в качестве противостарителя. Ю. Дубинкер

2423 П. **Латексные смеси для покрытий, содержащие окись цинка, модифицированную фосфатом цинка. Трит, Райден** (Latex coating compositions containing zinc phosphate-modified zinc oxide. Treat Lyle G., Ryden Laurence L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2727012, 13.12.55

Щелочную водн. дисперсию пленкообразующего в-ва (сополимер диолефина с сопряженными двойными связями с моновинилароматич. углеводородом или пластифицированный полимер моновинилароматич. углеводорода) тщательно смешивают с пигментом, содержащим ZnO, покрытую фосфатом Zn, и ⩾2 вес. ч. на 100 вес. ч. пигмента β-оксиалкиламиновой или морфолиниловой соли олеиновой кислоты. М. Лурье

2424 П. **Изготовление резиновых изделий отложением из латекса. Рамболд** (Manufacture of rubber latex-deposited articles. Rumbold John S.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2726924, 13.12.55

Для снятия с острых краев формы натянутой пленки, отложенной из латекса, на нее воздействуют агентом, вызывающим набухание. М. Лурье

2425 П. **Твердые стенные панели и покрытия для полов с войлочной подкладкой. Беймиллер** (Hard surface floor and wall covering having a beater saturated backing. Baymiller John W.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2720476, 11. 10.55

Стенные панели и покрытия для полов, не растрескивающиеся при скатывании в рулоны и раскатывании, изготовляются из гибкого водостойкого основания с однородной структурой и износостойкого декоративного слоя. Основание состоит главным образом из свойлоченных и высушенных отходов мебельного произ-ва, в которых содержится 50—90 вес. ч. целлюлозного волокна и около 5—50 вес. ч. тонкоизмельченной пробки, причем на волокнах и частицах пробковой мелочи равномерно распределен слой из 20—50 вес. ч. связующего материала. Последний представляет собой коагулюм дисперсии СК. Ю. Дубинкер

2426 П. Водные дисперсии эластомеров. Эрнст, Бетс (Dispersions aqueuses d'élastomères. Ernst John L., Betts Joseph L., Jr) (Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1095904, 7.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 206 (франц.)]

Для получения стойкой эмульсии эластомера, в частности GR-I, последний растворяют в надлежащем р-рителе, р-р диспергируют в тщательно выбранной и отрегулированной эмульгирующей водн. системе и отделяют р-ритель. М. Лурье

2427 П. Защита прозрачных упаковочных материалов от запотевания. Карсон (Prevention of fogging of transparent packages. Carson Clarence M.) [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 510832, 8.03.55

Водоотталкивающая пленка для упаковки состоит из гидрохлорированного каучука, в котором диспергирован или нанесен на его внутреннюю поверхность нетоксичный, без вкуса и запаха гидрофильный неполный эфир жирной к-ты (спиртовой радикал которого представляет собой простой эфир с длинной цепью), напр. полиоксиэтиленпальмитат. Кол-во эфира подбирается так, чтобы конденсирующаяся вода растекалась на поверхности пленки. А. Лебедев

2428 П. Способ получения каучукоподобных продуктов реакции полимеров с кислотой. Руммшейдт, Хакман (Process for producing rubbery polymer-acid reaction products. Rummscheidt Gottfried E., Hackmann Johannes T.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 516815, 20.09.55

Для изготовления нитей р-р диенового полимера, содержащего 3—12% алкиларилгидроперекиси, вводят в коагуляционную ванну с р-ром сернистого ангидрида; в результате р-ции полимер переходит в нерастворимую форму и легко извлекается из ванны. В качестве полимера могут применяться НК, бутадиеновые и хлоропреновые каучуки, а в качестве перекиси — гидроперекиси трифенилметана, этилбензола, диэтилбензола или изопропилбензола. А. Лебедев

2429 П. Усовершенствование способа получения сополимеров бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. Вильямс, Фордем (Perfectionnement à l'obtention des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile. Williams Harry L., Fordham James W. L.) [Polymer Corp. Ltd]. Франц. пат. 1081080, 15.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1208—1209 (франц.)]

Инициирующая система для эмульсионной сополимеризации бутадиена с нитрилом акриловой к-ты при т-рах<30° состоит из водорастворимых персульфата и соли двухвалентного Fe. Эмульгирующая группа — смесь синтетич. эмульгатора, растворимого в нейтр. или кислой средах, с меньшим кол-вом пальмитата или стеарата К. А. Лебедев

2430 П. Способ эмульсионной полимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. Вильямс, Фордем (Procédé de polymérisation de butadiène et d'acrylonitrile en émulsion. Williams Harry L., Fordham James W. L.) [Polymer Corp. Ltd]. Франц. пат. 1081331, 17.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1209 (франц.)]

Инициирующая система для эмульсионной полимеризации состоит из персульфата К, соли двухвалентного Fe и небольшого кол-ва цианэтильного производного какого-либо амина (напр., алкил- или диалкиламина с короткой цепью, диэтилентриамина, этаноламина), замещ. алкильным радикалом с короткой цепью. А. Лебедев

2431. П. Усовершенствованный неопреновый клей. Танн (Ciment perfectionné au néoprène. Tann William E.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Франц. пат. 1097360, 5.07.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 207 (франц.)]

Быстро вулканизующийся клей, не желатинирующийся при нормальных условиях хранения, получают из р-ра неопрена, содержащего ускоритель, полученный из CS_2 и диметиламина или аминоспирта. При некоторых из этих ускорителей получаемые результаты улучшаются в присутствии H_2S. М. Лурье

2432 П. Резиновая смесь, содержащая полихлоропрен и основную свинцовую соль алифатической дикарбоновой кислоты в качестве вулканизующего средства. Кебрич, Хендрикс (Konstgummiblandning, som jämte polyklorópren innehåller basiskt blysalt av en alifatisk dikarbonsyra som vulkmedel. Kebrich L. M., Hendricks J. G.) [Titan Co., Inc.]. Швед. пат. 150192, 31.05.55

К полихлоропрену в качестве вулканизующего средства добавляют 0,5—50 вес.% (от веса СК) основной Pb-соли алифатич. дикарбоновой к-ты с ф-лой $C_nH_{2n}(COOH)_2$ или $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$, имеющей в молекуле $\geqslant$ 3 атомов С. Pb-соль должна содержать 1,5 молей PbO на 1 моль дикарбоновой к-ты. Б. Фабричный

2433 П. Ускорение реакции бутилкаучука с диметилолфенолами посредством хлорированного парафина и полученный продукт. Питерсон, Батс (Acceleration of the reaction between butyl rubber and dimethylol phenols by means of chlorinated paraffin wax and product, obtained thereby. Peterson Lester C., Batts Harvey J.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2727874, 20.12.55

100 ч. смеси каучукоподобного сополимера изоолефина с 4—7 атомами С с 0,5—10% алифатич. диолефина с сопряженными двойными связями содержащего 4—6 атомов С, нагревают при 93—204° 5 мин.—3 часа в присутствии 0,4—20 ч. 2,6-диметилол-4-фенолзамещ. алкила (от C_1 до C_{20}), циклоалкила, арила или аралкила. Для ускорения р-ции добавляется 1—20 ч. хлорированного парафина. И. Туторский.

2434 П. Склеивающие составы на основе бутилкаучука (Compositions adhésives à base de butyl-caoutchouc) [Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1100754, 23.09.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 207 (франц.)]

Для придания бутилкаучуку адгезии к НК в вулканизованную смесь из бутилкаучука, измельченную в порошок, вводят в смесителе меньшее кол-во вулканизующейся смеси бутилкаучука. Смешение ведут при т-ре ниже т-ры вулканизации; из полученной смеси приготовляют пластину. М. Лурье

2435 П. Вулканизующаяся смесь (Masse vulcanisable) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1101048, 27.09.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 3, 207 (франц.)]

Для получения силиконовых эластомеров со значительным удлинением при разрыве и малой остаточной деформацией сжатия составляют смесь из силикона, наполнителя, вулканизующего агента и оловоорганич. соединения. М. Лурье

2436 П. Способ склеивания вулканизованных деталей из полиуретана. Туми (Procédé de collage de sections vulcanisées en polyuréthane. Twomey

J e r e m i a h J.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1095909, 7.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 207 (франц.)]

Между двумя поверхностями вулканизованного полиуретанового эластомера помещают слой невулканизованного, затем обе поверхности прижимают друг к другу и вулканизуют при нагревании. М. Лурье

2437 П. Сополимеры и способ их приготовления. Ландлер, Лебель (Procédé de préparation de copolymères et produits obtenus par ce procédé. Landler Yvan, Lebel Pierre) [Polyplastic]. Франц. пат. 1101682, 10.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 206 (франц.)]

«Привитые» или «блочные» сополимеры получают полимеризацией по крайней мере 2 мономеров, А и Б, таким образом, что все кол-во А полимеризуется, химически связываясь с предварительно полностью полимеризованным Б. Присоединение А к Б должно происходить группами с $\geqslant 10$ звеньями к группам Б такой же величины. Полимеризацию возбуждают по существу разложением эмульсии или р-ра полимера Б с двойными связями, обработанного H_2O_2 или O_3. Даны примеры хим. присоединения к НК (в виде латекса или бзл. р-ра) акриловой к-ты, ее нитрила или стирола. М. Лурье

2438 П. Способ получения каучукоподобных пластмасс. Шмидт (Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Kunststoffe. Schmidt Fritz) [Dynamit-A.—G. vorm Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 934502, 27.10.55

Полиэфиры из двухосновных к-т и спиртов взаимодействуют с соединениями, содержащими два алкилениминовых остатка; во время этого процесса при получении полиэфира добавляют небольшое кол-во вещества с более чем двумя реакционноспособными функциональными группами. Пример: 75 ч. полиэфира из β-метилгексаметиленгликоля и адипиновой к-ты и небольшого кол-ва триметилолпропана смешивают с 25 ч. гексаметилен-ди-этиленмочевины, полученной при р-ции гексаметилендиизоцианата с этиленимином. Смесь нагревается в открытой форме 20 час.

М. Монастырская

2439 П. Способ пластификации каучука (Procédé de plastification du caoutchouc.) (New-York Hamburger Gummi-Waaren Co.). Франц. пат. 1060522, 2.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6156 (нем.)]

Каучуку вальцеванием или измельчением придают большую поверхность, после чего его обрабатывают водой или водн. эмульсией тонко измельченного восстановителя, содержащего S или N, а также восстановителя, содержащего перекиси (напр., продукт присоединения H_2O_2 к мочевине), а затем нагревают до 140—150° в насыщ. влагой воздухе. В качестве восстановителя применяют: гидразин, алифатич. и ароматич. меркаптаны, тиокарбоновые к-ты, их соли, меркаптоэфиры. Пример: 200 *г* каучука, вытянутого в тонкий лист, обрызгивают 10 *см*^{3} 7%-ной водн. эмульсии пентахлортиофенолята Zn, лист складывают и выдерживают 15 мин. при 140° в шкафу для старения с циркуляцией воздуха. В. Кулезнев

2440 П. Окислительная пластификация каучука. Бевилаккуа (Oxygen-softening of rubber. Bevilacqua Edward M.) (United States Rubber Co.). Пат. США 2 725 414; 2725415, 29.11.55

Натуральный латекс обрабатывают газом, содержащим свободный O_2 в присутствии органич. гидроперекиси (I) (0,05—5% от веса сухого в-ва латекса), в которой атом О присоединен к третичному атому С, и того же кол-ва алкиленполиамида. По пат. 2725415 кроме I присутствуют водорастворимая соль Fe, соль щел. металла и алкиленполиамин полиуксусной к-ты, содержащей 3—5 ацетогрупп и кетоза. В. Кулезнев

2441 П. Вулканизованные жидкие полимеры в качестве пластификаторов каучука. Шулц, Крауч (Vulcanized liquid polymers as rubber plasticizers. Schulze Walter A., Crouch Willie W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2721185, 18.10.55

В резиновые смеси из НК, диолефиновых полимеров или их сополимеров с соединениями, имеющими концевую группу $CH_2 = C<$, в качестве пластификаторов вводят 1—25 вес.% вулканизованных с S жидких полимеров алифатич. конъюгированных диолефинов или их сополимеров с соединениями, имеющими концевую группу $CH_2 = C<$. А. Лебедев

2442 П. Фенилтиосалицилат как каталитический пластификатор каучука. Серлс (Phenyl thiosalicylate as a catalytic plasticizer for rubber. Searles Scott, Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511992, 19.04.55

Для повышения пластичности НК, полибутадиена, алкилзамещ. полимеров бутадиена и сополимеров стирола или акрилнитрила с диолефинами, имеющими сопряженные двойные связи, в них распределяют 0,05—5,0 вес. % фенилтиосалицилата (I) с ф-лой: $C_6H_5COO\cdot\cdot C_6H_4\cdot SH$ -*орто*. Смесь выдерживают при т-ре $>90°$ до достижения нужной пластичности. Дозировка I для НК 0,05—2,0 вес. %, бутадиенстирольного каучука 0,5—3,0 вес. %. Ю. Дубинкер

2443 П. Способ улучшения качества резиновых изделий (Verfahren zur Verbesserung von Kautschukwaren) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927766, 16.05.55

Хорошими мягчителями или пластификаторами НК или СК служат сложные эфиры пергидрированных ароматич. одно- или многоатомных спиртов с $\geqslant 10$ атомами С, замещенных высокомолекулярными алкильными или циклоалкильными радикалами, с одно- или многоосновными карбоновыми к-тами: уксусной, молочной, высшими жирными к-тами, бензойной, салициловой, адипиновой, фталевой, гидрофталевой. Спирты получают каталитич. восстановлением под высоким давлением природных смол или смоляных к-т. Пример: смешивают (в вес. ч.) 38 крепа, 22 регенерата, 23 мела, 10 ацетата канифольного спирта или фталата смоляного спирта из копала конго, или лаурилдекагидронафтилстеарата, 5 ZnO, 2 S, 0,5 дифенилгуанидина и вулканизуют 45 мин. при 142°. М. Лурье

2444 П. Резины из синтетического каучука (Synthetic rubber compositions) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 164271, 4.08.55

Для повышения сопротивления разрыву и эластичности вулканизатов сополимеров изоолефинов и олефинов с несколькими двойными связями в смеси вводят сажу с pH <7, на поверхности частиц которой содержится О. Для необратимого связывания по меньшей мере части сополимера с окисленной сажей смеси нагревают до 121° или выше. Ю. Дубинкер

2445 П. Агломерирование ускорителей вулканизации (Agglomerating) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Австрал. пат. 200272, 200273, 200274, 22.12.55

Агломерирование ускорителей производят путем смешения с натуральным или синтетич. латексом (полихлоропреновым, полибутадиеновым, бутадиенстирольным или бутадиенакрилнитрильным), содержащим противостаритель и стабилизатор, удаления избытка воды и стабилизатора после коагуляции латекса, приготовления агломератов, сушки их и сбора готового продукта. Конц-ия латекса должна быть $\leqslant 10\%$. Пластичность полимера $\leqslant 120$ по Муни. Кол-во полимера $\geqslant 4$ вес. % от ускорителя. При агломерировании меркаптобензотиазилдисульфида может применяться нелетучий водорастворимый или летучий стабилизатор; в первом случае содержание воды перед агломерацией должно быть

равно 50—70%, а во втором 35—50%. При агломерировании тетраметилтиураммоно-или дисульфида, тетраэтилтиурамдисульфида, диэтилдитиокарбамата или дибутилдитиокарбамата Zn применяют только летучий стабилизатор и удаление избытка воды производят до 10—30 вес. %. Ю. Дубинкер

2446 П. Резиновые смеси и способ их изготовления. Смит, Амбеланг (Rubber composition and method of making same. Smith George E. P., Jr, Ambelang Joseph C.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 517145, 4.10.55

Патентуется смесь полибутадиенового, бутадиенстирольного, регенерата натурального или бутадиенстирольного каучука со смолистым продуктом р-ции хлористой серы и 3-R′, 4-R‴, 5-R″-фенола, а также с металлич. солью одноосновной карбоновой к-ты, содержащей 10—25 атомов С. R′ и R″ — H или алкил, а R‴ — алкил, содержащий не более трех атомов С. Пример: сополимер бутадиена и стирола, резинат Zn и продукт р-ции 1,0 моля *н-трет*-амилфенола с 0,9—1,0 молем двухлористой серы. В. Кулезнев

2447 П. Способ осуществления реакции каучуков с двуокисью серы. Хакман (Process of reacting rubbers with sulfur dioxide. Hackmann Johannes T.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512110, 19.04.55

Для получения продуктов р-ции каучукоподобного полимера не менее чем одного диолефина с сопряженными двойными связями (напр., бутадиена) и двуокиси серы (I) полимеры растворяют и р-р приводят во взаимодействие с продуктом соединения I и алифатич. кетона с числом атомов С 3—10 (напр., ацетона). Р-цию можно активировать, вводя в р-р полимера перекись. Высокомолекулярный полимер можно растворить в том же кетоне, с которым связана I. Другим способом проведения этой р-ции является впрыскивание р-ра полимера, содержащего перекись, в коагуляционную ванну с р-ром, содержащим I, при этом образуется нерастворимый волокнистый продукт, который извлекают из реакционной смеси. Коагуляционная ванна состоит из продукта присоединения I к алифатич. кетону с 3—10 атомами С, в котором содержится 1—5 вес. % воды и $\geqslant$150 *г/л* I. Ю. Дубинкер

2448 П. Резиновые смеси, содержащие противоокислители (Rubber compositions containing antioxidants) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 162684, 10.05.55

Для стабилизации НК и СК, резиновых изделий и латексов вводят α,β-*бис*-(2-гидрокси-5-метилфенил)-этан, в котором в каждой фенильной группе третий атом Н замещен алкильной, циклоалкильной или алкилциклоалкильной группой с числом атомов С $\leqslant$8. А. Лебедев

2449 П. Стабилизация полимеров и вулканизатов. Алберт (Stabilization. Albert Harry E.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 510508, 1.03.55

Стабилизация каучукоподобного сополимера диена с сопряженными двойными связями и винилароматич. мономера (напр., бутадиена и стирола) или его вулканизата достигается введением небольших, но существенных кол-в триалкилфенола, содержащего всего 5—20 атомов С в трех алкильных группах (напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол) и соли алифатич. или алициклич. карбоновой к-ты с 7—20 атомами С (напр., нафтеновой) и 2-валентного Sn. Ю. Дубинкер

2450 П. Стабилизатор для натурального и синтетического каучуков и его приготовление. Китчен (Stabilizer for natural and synthetic rubbers and the preparation thereof. Kitchen Leland J.) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 515724, 16.08.55

Для защиты каучуков и латексов от теплового, кислородного и светового старения вводят небольшое кол-во продукта р-ции между галогензамещ. углеводородом с 3—8 атомами С (напр., *трет*-бутилхлоридом) и олефиналкилированной крезиловой к-той с 3—8 атомами С (напр., изобутиленалкилированной нефтяной крезиловой к-той). В этом случае стабилизатор представляет собой вязкую жидкость с т. кип. 100—220°/ 10 *мм*. А. Лебедев

2451 П. Стабилизация GR-S. Смит (Stabilization of GR-S. Smith George E. P.) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 515725, 16.08.55

Для стабилизации сополимерных каучуков (напр., бутадиенстирольных), латексов и вулканизатов в них вводят небольшое кол-во алкилированной крезиловой к-ты (I) (фракции, кипящей $>$100°/10 *мм*), в которой алкильные группы (в среднем 1—2 на молекулу) содержат от 4 до 12 атомов С. I получают из крезиловой к-ты, кипящей при 190—250° при атмосферном давлении. А. Лебедев

2452 П. Способ стабилизации продуктов взаимодействия каучукоподобных полимеров с сернистым ангидридом. Гоппел (Method for the stabilization of sulfur dioxide-rubbery polymer products. Goppel Johan M.), [Shell Development Co.]. Канад. пат. 516816, 20.09.55

Для повышения стабильности диеновых каучукоподобных полимеров (активированных гидроперекисями) их переводят в нерастворимые продукты за счет присоединения SO_2. S или S-содержащее соединение, способное легко ее выделять (напр., H_2S), вводят в р-р полимера в кол-ве 0,1—2 вес. % и полученную смесь подвергают действию SO_2 при т-ре $\leqslant -5°$. А. Лебедев

2453 П. Способ пропитки текстильных материалов и полученные продукты (Procédé pour l'imprégnation des matières textiles et produits obtenus) [Dunlop Rubber Co., Ltd, Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1102980, 27.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 204 (франц.)]

Для улучшения пропитки смолой текстильного корда, предварительно пропитанного латексом, корд обрабатывают фенолом, затем альдегидом так, что на корде образуется фенолальдегидная смола. Напр., вискозные нити обрабатывают резорцином, затем формальдегидом, после чего нагревают 30 мин. при 100°. М. Лурье

2454 П. Бутилкаучук для заклеивания проколов (Butyl rubber for puncture sealing) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 164480, 18.08.55

Состав для заклеивания проколов состоит из 60—20 вес. % каучукоподобного сополимера изоолефина (с 4—7 атомами С) с меньшим кол-вом олефина с несколькими двойными связями (с 4—8 атомами С) и 40—80 вес % НК или бутадиенстирольного каучука. А. Лебедев

2455. П. Способ крепления каучукоподобных полимеров к металлам посредством композиции, содержащей бромированный сополимер изомоноолефина и полиолефина, и получаемые изделия. Крофорд, Моррисси (Method of bonding using brominated isomonoolefin polyolefin interpolymer adhesive compositions and article produced threby. Crawford Richard A., Morrissey Richard T.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2720479, 11.10.55

Для крепления каучукоподобного сополимера изомоноолефина (70—90 вес. %) с 4—8 атомами С и полиолефина (1—30 вес. %) с 4—18 атомами С к металлу, последний покрывают слоем смеси фенолальдегидной смолы и бромированного твердого каучукоподобного сополимера указанного состава, содержащего 20—80% кол-ва Br, необходимого для насыщения всех двойных

связей. Собранное изделие вулканизуется под давлением. Ю. Дубинкер

2456 П. Обжим изделий, обложенных резиной (Indenting rubber-covered bodies) [W. T. Henley's Telegraph Works Co. Ltd]. Австрал. пат. 164160, 4.08.55

Изделия, свежепокрытые резиновой смесью, пропускают через камеру, давление пара в которой $\geqslant 7$ *ат*, где они подвергаются обжиму, затем изделия направляют на вулканизацию. Ю. Дубинкер

2457 П. Усовершенствование резервуаров для горючих углеводородов. М и ш о (Perfectionnement aux réservoirs destinés à contenir des hydrocarbures inflammables. M i c h a u x P i e r r e [S. E. L. A., Soc. d'Exploitation du Latex]. Франц. пат. 1100345, 19.09.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 205 (франц.)]

Резервуары для горючих углеводородов защищают при помощи сложного материала, состоящего по крайней мере из одного слоя вполне вулканизованного НК или СК и одного слоя ячеистой резины, снабженной на поверхности перегородками так, что затрудняется возможное течение жидкости вдоль нее, препятствуя таким образом утечке вследствие набухания губчатой резины. Последнюю получают из натурального латекса, перегородки образуют механич. путем, напр., действуя соответствующей решеткой или пропуская через рифленые вальцы. М. Лурье

2458 П. Ячеистая резина (Cellular rubber) [Rubatex Products Inc.]. Австрал. пат. 164227, 4.08.55

В специальную форму, раздвигающуюся только в одном направлении, помещают резиновую смесь, содержащую порообразователь, образующий газ при нагревании, и вулканизующий агент, нагревают до т-ры, достаточной для выделения газа и вулканизации, и подвергают частичной вулканизации. Выделяющийся газ раздвигает форму в одном направлении до определенного размера, причем одновременно происходит значительное увеличение объема резины. После этого производится окончательная вулканизация ячеистой резины. Ю. Дубинкер

2459 П. Самосклеивающийся упаковочный материал. Х е к т м а н (Self-sealing wrapping material. H e c h t m a n J o h n F.) [The Munising Paper Co.]. Пат. США 2714562, 2.08.55

Самосклеивающийся лист, вполне пригодный для завертывания и заклеивания изделия, представляет собой тонкий, гибкий лист из непористого материала, одна сторона которого покрыта пленкой с прочным сцеплением, но почти не клейкой, состоящей из смеси 10—60% НК и 90—40% сополимера 50—80 вес. % бутадиенового углеводорода и 50—20 вес % акрилнитрила, с мол. весом $<100\ 000$; другая сторона листа покрыта гибкой восковой пленкой. М. Лурье

2460 П. Метод регенерирования отходов невулканизованной резины, содержащих ткань. Д а ш е р (Methods for reclaiming unvulcanized rubber scrap, or the like, containing fiber. D a s h e r P a u l J.) [Dasher Rubber and Chemical Co). Канад. пат. 517121, 4.10.55

Отходы резины, содержащей целлюлозу, измельченные так, чтобы в основном проходили через сито с отверстиями 9,4 *мм* и имели влажность $\sim 1\%$, при перемешивании продвигаются вдоль ряда зон с различной т-рой навстречу парам HCl. Т-ра паров падает с 93—116° на входе до 66—82° после обработки материала и далее к выходу поднимается до прежнего уровня, создавая зону подсушки. Т-ра материала увеличивается от $\sim 20°$ до 52—79° на выходе. Конц-ия кипящей HCl (21—28%) выбрана так, чтобы пары ее, конденсирующиеся на регенерируемом материале и смешивающиеся с содержащейся там влагой, давали азеотропную смесь. Общий объем паров к-ты в 8—20 раз больше объема регенерируемого материала, время обработки 2—7 мин. Целлюлоза гидролизуется, а полученный после обработки материал еще раз измельчают и ткань отделяют от каучукового в-ва. В. Кулезнёв

2461 П. Установка для регенерации резины и резиновых отходов (Installation pour régénération du caoutchouc et des déchets de caoutchouc) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1103167, 31.10.55 [Rev. gén caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 206 (франц.)]

Измельченную резину непрерывно пропускают винтовым транспортером через цилиндр, окруженный горячей жидкостью (маслом) с т. кип. 270° при нормальном давлении. Масло лучше всего нагревать газовыми горелками. М. Лурье

2462 П. Усовершенствование регенерации резины. Б у т е р а (Perfectionnements apportés à la régénération du caoutchouc. B u t e r a G a s p a r e) [Pirelli (S. p. A.)]. (Франц. пат. 1103627, 4.11.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 2, 206 (франц.)]

Для удаления обугленного текстиля, содержащегося в регенерате, полученном паровым способом, выгружаемый из автоклава регенерат измельчают, промывают водой, если нужно при механич. перемешивании, и сушат. М. Лурье

См. также: Латекс, вязкость 618. Хлорированный каучук 1107, 3224—3226. Произ-во СК 3362. Полимеризация под действием излучения 1150. Полибутадиен 1106. Полиизопрен 1117. Бутадиенстирольные сополимеры, строение 1110. Силиконовый каучук 2543. Полиизобутилен, теплоемкость 1127. Фракционирование 1196. Сополимер бутадиена, стирола и акрилнитрила 2477. Полиуретановая губка 2567. Ориентация каучука при длительном хранении 1124. Структура вулканизата 1130. Резиновый клей 2588. В-во уменьшающее липкость 2555. Гуммирование аппаратуры 3222

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

2463. Пластические массы. Я р с л и (The plastics family. Y a r s l e y Y. E.), Far East Trade, 1956, **11**, № 3, 279, 281 (англ.)

Популярная статья о свойствах пластич. масс. А. Жданов

2464. Пластмассы. Д и б б (Plastics. D i b b R. H.), Engineer, 1956, Centenary Number, 184—187 (англ.)

Кратко описаны достижения в области создания нового оборудования для произ-ва и переработки пластич. масс и изложены общие сведения о произ-ве и применении пластиков. Е. Пылаева

2465. Промышленность синтетических смол и сырья. I. С у м и я (原料面より見た合成樹脂工業・上・隅谷威雄)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 477—481 (япон.)

2466. Новое в промышленности пластмасс. П у ч (Nuevas técnicas en la industria de los plásticos. P u i g I g n a c i o), Goma, 1955, **3**, № 36, 11—14 (исп.)

За последнее время: 1) разработан новый пластификатор диалкилфенилфталат с малой летучестью и обеспечивающий высокую морозостойкость поливинилхлоридным композициям; 2) получен наполнитель для пластмасс и инертный носитель порошкообразных инсектицидов путем обработки крахмала (5 мин.) разб. р-ром органич. диизоцианата; обработанный крахмал обладает повышенной водостойкостью; 3) предложен новый метод формования найлона: изделие формуют сначала из порошка на холоду и затем его прогревают

(в масле); полученные таким методом изделия лишены внутренних напряжений; 4) разработан центробежный метод формования антикоррозийных труб (для нефтепромыслов) из стеклопластика на основе полиэфирных смол. Л. Песин

2467. **Успехи в производстве полиэтилена и окиси этилена в восточном Монреале.**— (Progress in polyethylene and ethylene oxide at Montreal East.—), Chem. in Canada, 1955, 7, № 8, 40, 42, 46, 48, 50 (англ.)

На новых установках по произ-ву окиси этилена применяют метод прямого окисления этилена воздухом (катализатор Ag на инертном носителе, т-ра 220°). В качестве сырья используют непрореагировавший этилен от произ-ва полиэтилена, с которыми установки по получению окиси этилена обычно образуют общий комбинат. Л. Песин

2468. **Малеиновый ангидрид в пластмассах.** Черния (L'anidride maleica nelle materie plastiche. Cernia E.), Mater. plastiche, 1955, 21, № 9, 749—752 (итал.)

Малеиновый ангидрид (I) используют в качестве компонента при сополимеризации и сополиконденсации. Сополимеры I и стирола (II) при высоком соотношении I к II хорошо растворимы в воде, щел. р-рах и применяются для отделки тканей, в качестве клеев (напр., заменителей желатины) и при изготовлении фруктовых соков. Сополимеры I с акрилатами и метилметакрилатом обладают повышенной стойкостью к абразивным действиям и успешно используются для оптич. изделий. Сополиконденсаты I применяют для получения полиэфирных смол и стеклотекстолита на их основе. Некоторые сополимеры I применяют в качестве ионитов. Л. Песин

2469. **Новые области применения плит из высокопрочного полистирола.** Грудка (Neue Anwendungsgebiete für stoßfeste Polystyrol-Platten. Hrudka Robert F.), Kunststoffe, 1955, 45, № 9, 401—405 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Плиты из сополимера стирола с бутадиеном, обладающего высокой ударной вязкостью, перерабатывают в крупногабаритные изделия сложной конфигурации методом вакуумного формования. В ряде случаев при формовании применяют локальное нагревание (частичным экранированием шаблонами поверхности плиты от источника тепла) и охлаждение (местным обдувом плиты холодным воздухом). Таким способом изготавливают панели холодильников, усиленные ребрами жесткости. Л. Песин

2470. **От карбида к поливинилхлориду.** Вемпнер (Vom Karbid zum PVC. Wömpner Heinz), Wiss. und Fortschr., 1956, 6, № 1, 4—7 (нем.)

Популярно изложены методы получения винилхлорида из ацетилена, способы полимеризации и переработки полимера в материалы и области применения поливинилхлоридных пластиков. Л. Песин

2471. **Молекулярная характеристика поливинилхлорида.** Чампа (La caratterizzazione molecolare del cloruro di polivinile. Ciampa G.), Materie plast., 1956, 22, № 2, 87—91 (итал.)

Описаны методы определения вязкости р-ров поливинилхлорида (I) и приведена ф-ла расчета константы Фикенчера (K_w) для I по данным определения вязкости. Показана зависимость K_w от конц-ии I в р-ре, природы р-рителя и т-ры. Л. Песин

2472. **Эластичные литьевые материалы на основе виниловых смол.** Янг (Elastomeric injection moulding compounds from vinyl resins. Joung T. C.), Brit. Plastics, 1955, 28, № 9, 378—382 (англ.)

Сополимер винилхлорида с винилацетатом (I) хорошо перерабатывается литьем под давлением. Он имеет достаточную текучесть при 80—150°, исключающей разложение материала. Свойства этого сополимера зависят от отношения винилхлорида к I. При изготовлении жесткого материала применяют низкомолекулярный сополимер с большим содержанием I. Эластичные композиции получают на основе высокомолекулярного сополимера с добавлением пластификатора (диоктилфталата). Типовой состав средней мягкости содержит (в вес. ч.): 100 смолы, 60 диоктилфталата, 6 стабилизатора и 2 смазки. Приведены основные физ.-мех. свойства жесткого, мягкого и очень мягкого материалов, а также технология их изготовления. Для литьевых форм рекомендуется применять литники диам. ~0,75 *мм* и вентиляционные каналы, отсутствие которых может вызвать подгорание материала. Т-ра нагревательного цилиндра и сопла должна быть примерно на 20° ниже т-ры литья. Типовой режим литья для материала средней мягкости: т-ра передней зоны нагревательного цилиндра 150°, задней зоны 140°, уд. давление литья 430 *кГ/см*², продолжительность цикла 40 сек. (10 сек. — выдержка под давлением, 30 сек. — охлаждение). С. Перлин

2473. **Производство кумаронинденовых смол на основе продуктов переработки каменного угля** (石炭化學によるクマロン・インデン・レヂンの製造), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1956, 6, № 7, 672—673 (япон.)

В качестве катализаторов полимеризации кумарона и индена применяют конц. H_2SO_4, фуллерову землю, BF_3, а также комплексы $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$, содержащий 26% BF_3, и $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ или $BF_3 \cdot CH_3COOH$, содержащие 36% или 40—41% BF_3. При использовании комплексов BF_3 необходимо применять стальную аппаратуру, покрытую свинцовым антикоррозийным защитным слоем. Полимеризацию начинают при 35°, но так как процесс протекает экзотермически, необходимо отводить тепло и поддерживать т-ру $\leqslant 120°$. Продолжительность полимеризации составляет $\leqslant 1,5$ часа. Продукт необходимо тщательно отмыть от катализатора. В. Иоффе

2474. **Мономерный и полимерный винилацетат и его производные.** Хорн (Monomeric and polymeric vinyl acetate and its derivatives. Horn O.), Chemistry and Industry, 1955, № 53, 1748—1755 (англ.)

Подробно описаны схемы получения винилацетата (I) в жидкой и газовой фазе и методы его полимеризации. При эмульсионной полимеризации можно получить продукт с размером частиц до 0,05 μ. I также сополимеризуют с винилхлоридом, малеиновым ангидридом, винилбензоатом, кротоновой к-той и ее эфирами и т. д. Описаны области применения поливинилацетата (II) и приведены данные, характеризующие относительное применение II в США и Германии для клеев, красок в текстильной и бумажной пром-сти, для склейки древесины и других назначений. Рассмотрены процессы получения поливинилового спирта (III) омылением II и схемы ацетализации III; охарактеризованы различные марки III, отличающиеся между собой по мол. весу и степени омыления. Процесс омыления I и ацетализация образующегося II могут быть проведены в одну операцию. Подробно описаны области применения поливинилацеталей. С. Шишкин

2475. **Эмульгирующие свойства поливиниловых спиртов.** Капитани, Пирроне (Proprietà emulsive degli alcoli polivinilici. Capitani C., Pirrone G.). Materie plast., 1956, 22, № 2, 139—144 (итал.)

Поливиниловые спирты промышленного выпуска, характеризующиеся высокой величиной поверхностного натяжения, являются хорошими защитными коллоидами, обладают большой эмульгирующей способностью и вызывают небольшое пенообразование. В отличие от альгинатов и карбоксиметилцеллюлозы поливиниловые спирты не осаждаются в присутствии тяжелых и щел.-

зем. металлов (Zn, Hg, Ca, Mg), не коагулируют в присутствии к-т и не гидролизуются в кислой среде с разрывом цепей. Л. Песин

2476. **Аллильная полимеризация за точкой желатинизации. Старкуэтер, Эйрих** (Allyl polymerization beyond the gel point. Starkweather Howard W. Jr, Eirich Frederick R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2452—2455 (англ.)

Для контроля полимеризации диэтиленгликоль-*бис*-(аллилкарбоната) предложено определять величину мол. рефракции образцов, замеряя их коэфф. рефракции и плотность. Найдено, что максим. конверсия, достигаемая при т-ре полимеризации 80°, составляет ~ 70%, независимо от дозировки инициатора (2—4% перекиси бензоила); у такого полимера величина мол. рефракции составляет ~ 61,6. Л. Песин

2477. **Новые материалы для литья под давлением. Тройной сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена.** (新しい射出成型材料・スチロール，アクリロニトリル，ブタジエン，トリポリマー)，プラスチツクス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 2, 44—48 (япон.)

Описаны основные хим., физ. и механич. свойства сополимера стирола, акрилонитрила и бутадиена («Циколак») и методы переработки этого материала на червячных прессах, каландрированием и литьем под давлением. В. Иоффе

2478. **Образование поперечных связей при реакции эпоксидных смол и диизоцианатов. Сэнда, Ода** (ジイソシアナートによるエポキシ樹脂の架橋に關する研究・千田整，小田良平)，工業化學雑誌， Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 753—755 (япон.)

Исследовалось образование поперечных связей при р-ции эпоксидных смол (из *бис*-оксифенилпропана и эпихлоргидрина) и различных диизоцианатов (4,4′-дифениленметандиизоцианат (**I**), 4,4′-дифенилендиизоцианат и *n*-фенилендиизоцианат). Установлено, что наилучшие по водостойкости и по стойкости к действию хим. агентов смолы получаются с использованием **I**. Испытания проводились на пленках толщиной 0,02 *мм*. В. Иоффе

2479. **Применение ксиленолов для производства фенольных смол. Лу** (Utilisation des xylénols pour la fabrication des résines phénoplastes. Loup F.), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 8, 53 (франц.)

Ксиленольную фракцию (т. кип. 205—230°) трудно разделить на отдельные изомеры, в связи с чем из нее целесообразно удалять наиболее нежелательные составные части, особенно, содержащие изомеры, блокированные в орто-положении. Из подготовленной таким образом ксиленольной фракции можно получить смолу по своей реакционной способности (определяемой по уменьшению содержания растворимых в ацетоне компонентов по ходу выдержки при 130°) весьма близкую к крезольной смоле. Так, содержание нерастворимых в ацетоне в-в после термич. обработки при 130° в ксиленольной и крезольной смоле соответственно составляло (в %): через 15 мин. 52,1; 55—65; через 30 мин. 78,1; 75—85; через 60 мин. 86,7; 85—95; через 120 мин. 97,3; 90—100. Л. Песин

2480. **Измерение пеногасящих свойств силоксановых соединений. Урю, Хаяси, Вада** (シリコーンの消泡効果の測定について・瓜生敏三，林孝一，和田正)，工業化學雑誌， Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1955, **58**, № 11, 851—855 (япон.)

Изучено влияние различных факторов на пеногасящие свойства силоксановых соединений и предложен простой способ определения пеногасящих свойств. В. Иоффе

2481. **Литье под давлением или формование под вакуумом? Йоксаймер** (Form it... or mold it? Yoxsimer O. H.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 11, 86—87, 200—203 (англ.)

Анализ методов произ-ва крупных изделий из термопластичных материалов (на примере облицовочной панели для дверки холодильника площадью 1,2 *м*²) показывает, что методы инжекционного и вакуумного формования равноценны с точки зрения прочности деталей, но метод инжекционного формования обеспечивает лучшее качество поверхности изделий, хотя формование под вакуумом имеет определенные преимущества с точки зрения стоимости готовых деталей. Е. Хургин

2482. **Критический анализ технологии прессования термореактивных пластмасс на основе опытных данных. Добрачинский** (Analiza krytyczna technologii prasowania tloczyw termoutwardzalnych wświetle zdobytego doświadczenia. Dobraczyński Aleksander), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10—11, 644—647 (польск.)

Приведены основные положения по рациональной организации прессования фено- и аминопластов. Рассмотрены вопросы качества перерабатываемых пресс-материалов, пути сокращения цикла прессования, в том числе за счет применения предварительного подогрева пресскомпозиций, а также принципы рационального конструирования прессформ и обогревающих устройств. Л. Песин

2483. **Применение пластических масс для изготовления инструмента. Уоки** (Plastic tooling progress. Walkey G. J.), Pacif. Factory, 1955, **83**, № 3, 46—47, 84, 86 (англ.)

Упрочненные стеклотканью пластич. массы широко применяются в авиационной пром-сти для изготовления контрольного инструмента, штампов и различных приспособлений. Эпоксидные смолы начали вытеснять в настоящее время ранее применявшиеся фенольные и полиэфирные смолы, благодаря высокой адгезии к стеклу, стабильности размеров, способности отверждаться при ~ 20° и высокой механич. прочности. Е. Хургин

2484. **Применение стекловолокна для армирования пластмасс и его химическая обработка. Гранвале** (Le verre textile dans le renforcement des plastiques. Principaux finishes. Leurs avantages. Grandvalet Y.), Techn. et sci. aéronaut., 1954, **4**, № 4, 250—257 (франц.)

Описано произ-во непрерывного и штапельного стеклянного волокна во Франции и способы обработки волокна для повышения водостойкости и адгезии смолы к волокну. С. Иоффе

2485. **Формование пластиков на основе полиэфирных смол методом контактного прессования. Акита** (ポリエステルの接觸壓成型法・秋田務), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 4, 1—5 (япон.)

Описаны методы формования пластиков на основе полиэфирных смол. Рассмотрены контактное, инжекционное и вакуумное формование, а также формование в резиновых мешках. В. Иоффе

2486. **Волнистые листы из стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Бенке** (Wellplatten aus glasfaserverstärkten Polyesterharzen. Behnke Edith), Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 1, 21—22, 24—25 (нем.)

Около 30% вырабатываемых в США стеклопластиков применяется для строительных целей в виде конструкционных или декоративных элементов из волнистых и плоских листов. Объем произ-ва волнистых листов составлял (в *м*²): в 1949 г. 50000 и в 1954 г. — 2300000. Светопроницаемость этого материала (в зависимости от содержания стекловолокна, связующего, на-

полнителя и красителя) составляет 5—85%. Непрозрачность материала делает его особенно пригодным для ограждения балконов, оранжерей, для жалюзи и перегородок. Листовые стеклопластики отличаются постоянством размеров, нечувствительностью к изменениям т-ры, имеют небольшой коэфф. термич. расширения и устойчивы к коррозии, но под действием солнечного света с течением времени желтеют, по-видимому, не только под действием УФ-излучения, но также в результате хим. изменений, происходящих в самой смоле. Волнистые листы обладают большей прочностью на удар и могут выносить большую нагрузку, чем другие прозрачные материалы (стекло, целлофан, плексиглас); их прочность определяется в первую очередь содержанием стекловолокна, которое составляет 30—35% для листов, изготовляемых выкладкой, и 40—50% для прессованных листов. Волнистые листы легко поддаются механич. обработке и обладая уд. в. 1,5 могут монтироваться на облегченных рамах (по сравнению со стеклом, с волнистым железом и асбоцементом), что дает до 30% экономии веса рамных конструкций. Воспламенившиеся листы продолжают медленно гореть коптящим пламенем, но т-ра их воспламенения составляет $\sim 400°$; при попадании на крышу из полиэфирных смол горящих материалов она не загорается; введением соответствующих добавок в смолу можно получать самозатухающие материалы. 60% выпущенных в США в 1954 г. волнистых листов нашли применение в пром-сти, а 40% — в жилищном строительстве и для декоративных целей. Кратко описаны также основные способы произ-ва листовых стеклопластиков. С. Иоффе

2487. Способы и оборудование для изготовления многослойных материалов из пластических масс. Немиц (Verfahren und Anlagen zur Herstellung von Plastik-Verbundmaterialien. Nehmiz W.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 10, 434—435 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Двухслойные материалы с применением поливинилхлорида (две пленки, пленка и бумага, пленка и ткань) получают в результате сварки по поверхности, осуществляемой на двухвалковом каландре. Многослойные материалы из поливинилхлорида получают сваркой на большом обогреваемом барабане, к которому свариваемый пакет прижимается с помощью бесконечной ленты. Изготовлять двухслойные материалы из полиэтилена методом поверхностной сварки неэкономично. Соединение пленки с подложкой лучше всего осуществлять непосредственно после выхода пленки из червячного пресса. Е. Хургин

2488. Виниловые пенопласты и их применение. Высоцкий (Vinyl foam and it's applications. Wisotzky Reuben), Plastics Ind., 1956, **14**, № 1, 18—23, 43 (англ.)

Обзор свойств и областей применения виниловых пенопластов. С. Каменская

2489. Изучение смол с окислительно-восстановительными свойствами. I. Об окислительно-восстановительных смолах ряда тиола. Хамамура, Тацукава, Уно(酸化還元樹脂に關する研究.第1報SH系酸化還元樹脂について・浜村保次，達川正昭，宇野庄平），日本農藝化學會誌， Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 3, 194—197 (япон.; рез. англ.)

Были синтезированы тиофенолформальдегидная, окситиофенолформальдегидная, аминотиофенолформальдегидная смолы и смола на основе тиогликолевой к-ты, анилина и формальдегида при молекулярном соотношении тиогликоля и анилина 1 : 2. У смол определялись окислительно-восстановительные потенциалы и емкости. По определению содержания серы и азота было установлено строение синтезированных смол С. Шишкин

2490. Метод определения способности к склейке алюминиевой фольги, покрытой термопластичными смолами. Каммерер (Methode zur Bestimmung der Heißsiegelfähigkeit von thermolackierten Aluminiumfolien. Kammerer A. A.), Schweiz. Arch. Angev. Wiss. und Techn., 1955, **21**, № 1, 1—3 (нем.)

Метод определения оптимальных т-р для склейки алюминиевой фольги, покрытой термопластичными смолами. Техника определения, аппаратура и примеры. К. Беляева

2491. О синтетических клеях для дерева. Андерс (Über synthetische Klebstoffe für Holz. Anders Heinz), Holz (München), 1955, **9**, № 10, 217 (нем.)

Для склейки деревянных конструкций наиболее целесообразно применять фенолформальдегидные клеи холодного отверждения с кислым катализатором. Для фанерного произ-ва такие клеи, однако, не рекомендуются, так как кислый катализатор оказывает неблагоприятное действие на поверхность древесины; на фанерных з-дах предпочтительно применять фенольные клеи горячего отверждения с щел. катализаторами. Л. Песин

2492. Новые эксперименты с синтетическими смолами в качестве среды с высокими и низкими показателями преломления. Фризон (Some further experiments with synthetic resins as mounting media of high and low refractive indices Frison Ed.), Microscope, 1955, **10**, № 8, 204—210 (англ.)

В качестве среды с высоким показателем преломления для микроскопич. техники хорошие результаты дала смола арохлор 1262 ($n^{20}D = 1{,}6501—1{,}6517$), а также ее сплав с кумароновой смолой (1 : 1) с добавкой 1% (от смол) касторового масла. В качестве среды с низким показателем лучепреломления (ниже, чем у канадского бальзама) пригодным оказался 40%-ный р-р полибутилметакрилата в *н*-бутаноле, содержащий 0,5—1% касторового масла. Л. Песин

2493. Контроль качества заказных форм. Уиттед (Quality control for custom molders. Whitted John B., Jr), Mod. Plast., 1955, **33**, № 3, 117—120, 254 (англ.)

Изложены основные вопросы правильного конструирования прессформ для изделий из бакелитовых смол и, в частности, способы определения усадки материала. Приводятся методы статистич. обработки найденных значений усадки, позволяющие правильно оценить необходимые допуски в размерах прессформ. Е. Пылаева

2494. Влияние металлических форм на качество изделий, изготовляемых инжекционным формованием. Хигасимино （成型用金型と成型品の關係・とくにインジェクション用について.東峯基之），プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 8, 21—25 (япон.)

Описаны конструкции металлич. форм, используемых для изготовления изделий методом инжекционного формования. В. Иоффе

2495. Соединение деталей методом литья под давлением. Шаупп (Verbinden von Teilen durch Spritzguß. Schaupp Fritz), Kunststoffe, 1955, **45**, № 8, 357 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В том случае, когда соединение деталей из пластич. масс посредством клеев и р-рителей является недостаточно прочным (когда клей не действует растворяюще на склеиваемый материал) или при неблагоприятных условиях самого процесса (напр., при склейке полиамидов конц. HCOOH), детали соединяют методом литья под давлением. Обе соединяемые детали вставляют в спец. литьевую форму и место стыка заливают на литьевой машине пластич. массой при т-ре, которая позволяет несколько расплавить материал соединяемых дета-

лей, благодаря чему происходит прочное соединение склеиваемых частей. Таким способом соединяют днища и боковую стенку бутылок из полиамидов. Е. Хургин

2496. **Отделка полов смолами и пластиками. Уэйрич** (Resin and plastic floor polishes. Weirich Clarence L.), Mod. Sanit., 1955, 7, № 9, 24—26 (англ.)

Оценка новых материалов для ухода за полами. К. Топчиев

2497 К. **Достижения в области пластических масс: доклады и выступления на конференции по пластическим массам в Англии 1955 г.** (Plastics prosress: papers and discussions at the British Plastics Convention 1955. Ed. Morgan Phillip. London, Iliffe, 1956, viii, 432 pp., 50 sh.) (англ.)

2498 П. **Способ сушки термопластичных смол** (Procèdè de sèchage des matières rèsineuses thermoplastiques) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1060049, 30.03.54 [Rev. gèn. caoutchouc, 1955, 32, № 9, 839 (франц.)]

Способ сушки смол, полученных эмульсионной полимеризацией и содержащих воду, состоит в том, что латекс осаждают, фильтруют и полученный тестообразный осадок нагревают не ниже т-ры, при которой частицы смолы имеют тенденцию к агломерации; в результате значительная часть воды выделяется в жидком состоянии. Я. Кантор

2499 П. **Способ полимеризации. Хёйк** (Polymerisationsverfahren. Heuck Claus) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 914902, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6151 (нем.)]

Способ полимеризации ненасыщ. органич. соединений (исключая несимм. дихлорэтилен) в р-рителе, растворяющем мономер, но не полимер (даже в смеси с мономером), отличается тем, что мономер и р-ритель обрабатывают в среде инертного газа сильным восстановителем, после чего проводят полимеризацию, прибавляя перекисный инициатор. В качестве р-рителя можно применять растворимый в воде р-ритель, напр. смеси последнего с водой, или только воду. Приведены примеры полимеризации винилхлорида, метилакрилата, метилметакрилата в метаноле и воде. М. Альбам

2500 П. **Способ получения низкомолекулярных насыщенных полиэтиленов. Хопф, Эйльбрахт** (Verfahren zur Herstellung von niedrigmolekularen gesättigten Polyäthylenen. Hopff Heinrich, Eilbracht Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922618, 20.01.55

Высокомолекулярный твердый полиэтилен нагревают в присутствии H_2 и катализаторов гидрирования до 300—600°. Изменяя продолжительность нагревания, получают продукты различной степени деструкции, полностью растворяющиеся в углеводородах, напр., в этилбензоле, тетрагидронафталине, скипидаре. 20 ч. полиэтилена с мол. в. 16750 и 2 ч. скелетного Ni-катализатора нагревают при 400° в течение 15 мин. в автоклаве в атмосфере H_2 под давл. 100 *ати*. После удаления катализатора получают белый продукт с т-рой размягч. 105—110° и мол. в. 4670, растворимый в органич. р-рителях и обладающий необычной для низкомолекулярного полиэтилена твердостью и хрупкостью. М. Альбам

2501 П. **Способ непрерывного снижения давления в производстве полимеров, получаемых при высоком давлении. Хопф, Бергер** (Verfahren zur kontinuierlichen Entspannung von Hochdruckpolymerisaten. Hopff Heinrich, Berger Kurt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933062, 15.09.55

Способ непрерывного снижения давления в произ-ве полимеров, получаемых при высоком давлении (напр., полиэтилена), отличается тем, что полимер, находящийся под высоким давлением, проходит из труб большего диаметра в подобные трубы меньшего диаметра. Для снижения давления можно применять системы из труб, навитых по спирали. Напр., этилен обычным способом сначала сжимают до давл. 300 *ати*, а затем до 1500 *ати*. Сжатый газ смешивают с каталитич. кол-вом O_2 и пропускают через трубу диам. 24 *мм*, нагретую до 210°; после полимеризации непрореагировавший этилен и полимер попадают в систему труб диам. 2 *мм* и длиной 50 *м*, навитых по спирали и расположенных в нагретой до 150° бане. Продукты выходят из труб под давл. 300 *ати*. Полимер собирается в отделителе, а этилен подводится к компрессору первой ступени сжатия. Вязкотекучий полиэтилен, находящийся под давл. 300 *ати*, выпускают из отделителя через трубку диам. 2 *мм*, нагретую до 150°; давление при этом непрерывно снижается до атмосферного. Б. Киселев

2502 П. **Способ превращения плавленого полиэтилена в порошок. Кэрнз** (Process for converting fused polyethylene into a powder. Cairns Robert E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2727693, 20.12.55

Для превращения плавленого полиэтилена в порошок его подвергают интенсивному перемешиванию с помощью нескольких измельчающих элементов, вращающихся с различной окружной скоростью, в закрытой камере под давлением. Во время перемешивания стенки камеры и измельчающие элементы охлаждаются циркулирующей холодной водой до 2—25°. Вначале перемешивание производят при окружной скорости 60—86 *м/мин* и давл. 1,4—2,1 *кг/см²*, затем при 30—45 *м/мин* и 0,07—0,35 *кг/см²*, далее при 30—45 *м/мин* и 1,4—2,1 *кг/см²* и, в заключение, при 60—86 *м/мин* и 0,07—0,35 *кг/см²*. Продолжительность первого и третьего периода 1—2 мин., второго 2—4 мин. и последнего $\geqslant$ 2 мин. Ю. Васильев

2503 П. **Способ получения смол. Рёлен** (Verfahren zur Herstellung von Harzen. Roelen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 927117, 28.04.55

Циклопентадиен обрабатывают при повышенной т-ре и давлении (~125° и 150 *ати*) смесью CO и H_2 (водяным газом) в присутствии катализаторов, способствующих присоединению CO и H_2 к ненасыщ. соединениям. Полученные смолы применяются для получения литьевых масс и для пропитки. Технич. дициклопентадиен медленной дистилляцией в высокой колонне переводят в мономер с т. кип. 41°. После многодневного стояния из мономера образуется α-димер; последний перегоняют под вакуумом, собирая фракцию с т. кип. 68°/12 *мм*. 792 *г* этой фракции в смеси с 500 *см³* пентана обрабатывают водяным газом в автоклаве при 150 *ати* и 125° в присутствии катализатора, содержащего (в ч.): 100 кобальта, 10 MgO, 5 окиси тория и 200 кизельгура. Кол-во катализатора соответствует 32 *г* металлич. Co. После охлаждения твердый, черный продукт экстрагируют ацетоном и р-ритель тщательно отгоняют. Получается 900 *г* твердой смолы со слабо-коричневой окраской и следующими свойствами: карбонильное число 89, гидроксильное число 81, число нейтр-ции 57, число омыления 123, т. размягч. 90—100°. М. Альбам

2504 П. **Термическая полимеризация α-метилстиролов. Хайет, Солт, Стенли** (Thermal polymerization of alpha methyl styrlenes. Highet Hugh C., Salt Francis E., Stanley Herbert M.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 513391, 31.05.55

Способ полимеризации α-метилстирола (I) или его низших замещ. в ядре гомологов состоит в том, что р-р

I в инертном в условиях полимеризации р-рителе (напр., в изопропилбензоле, из которого I может быть получен дегидрогенизацией), с конц-ией 30—90 вес % пропускают через трубчатую печь при 290—350° в отсутствие катализатора, под давлением, обеспечивающим сохранение жидкой фазы. Ю. Васильев

2505 П. **Органозоли политетрафторэтилена и получение из них формованных изделий. Лонц** (Polytetrafluoroethylene organosols and the formation of shaped articles therefrom. Lontz John Frank) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2718452, 20.09.55

Органозоль содержит в дисперсной твердой фазе 5—50 вес. ч. коллоидального политетрафторэтилена (I) и в качестве среды 95—50 ч. инертной органич. жидкости, не растворяющей I и имеющей т. кип. 30—200°. В жидкости растворено 0,25—10 ч. в обычных условиях твердого, линейного, синтетич. полимера, распадающегося на летучие продукты при 250—500°. Второй полимер имеет средний мол. в. $\geqslant$10000. Композицию формуют в виде нитей путем испарения жидкости и спекают полученную нить при достаточно высокой температуре. Ю. Васильев

2506 П. **Композиции, содержащие политрифторхлорэтилен. Фукс, Зоммер, Хдиер** (Compositions which comprise polymerized trifluoro-chlorethylene. Fuchs O., Sommer S., Hdyer H.) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 724742, 23.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 253 (англ.)]

Композиции состоят из полимера и гидроароматич. соединения, вызывающего набухание или пластификацию — β-пинена (камфена, винилциклогексена, дипентена) или подобного соединения, содержащего, по крайней мере, одну двойную связь и один алкильный, алкиленовый или алкилиденовый радикал. Указанные соединения можно использовать как дешевые разбавители для таких растворяющих полимер в-в, как 1,2,3-трифторпентахлорпропан или *о*-хлорбензотрифторид. А. Дабагова

2507 П. **Политетрафторэтилен, пластифицированный хлорфтортеломерами. Беннинг, Хилл** (Polytetrafluoroethylene plasticized with chlorofluoro telomers. Benning Anthony Francis, Hill Frederick Burns, Jr) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2720498, 11.10.55

Пластическая композиция состоит из смеси 60—91 вес. % политетрафторэтилена с т. размягч. <327° и 9—40 вес. % пластификатора с т. кип. $\geqslant$100°/1 *мм*, имеющего цепь из 25—35 атомов С и содержащего 20—41 вес. % Cl. Пластификатор состоит из теломеров хлортрифторэтилена и хлороформа, теломеров из смеси хлортрифторэтилена и тетрафторэтилена, содержащей $\leqslant$30% (от веса смеси) тетрафторэтилена и хлороформа или представляет собой композицию, отличающуюся от названных теломеров тем, что водород и 1—3 атома Cl заменены на атомы F. Б. Киселев

2508 П. **Полимеризация 1,3-дигалоидолефинов. Андерегг, Мелстром** (Process for polymerizing 1,3-dihaloolefins. Anderegg Arnold H., Melstrom Donald S.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2714619, 2.08.55

Димеры и тримеры 1,3-дихлорпропилена получают обработкой 1,3-дихлорпропилена при т-ре от —10 до 50° катализатором, состоящим из $AlCl_3$, растворенного в нитрометане. Ю. Васильев

2509. П. **Пластифицированные виниловые композиции. Александер** (Plasticized vinyl resin compositions. Alexander Claude H.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 509948, 8.02.55

Пластифицированная виниловая композиция содержит 100 ч. поливинилхлорида, 10—25 ч. дициклогексилфталата и 25—100 ч. ди-(2-этилгексил)-фталата. Б. Киселев

2510 П. **Эмульсии поливиниловых эфиров, их получение и продукты, получаемые на основе этих эмульсий** (Emulsions d'esters polyvinyliques, leur préparation et les produits obtenus à partir de ces émulsions) [Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1059225, 23.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6864 (нем.)]

Способ эмульсионной полимеризации виниловых эфиров состоит в том, что в качестве эмульгатора применяют поливиниловый спирт. Для ацеталирования последнего во время полимеризации добавляют небольшое кол-во (1—40%, лучше 5—15% от поливинилового спирта) альдегида, содержащего $\geqslant$2 атомов С (CH_3CHO, C_2H_5CHO) и в-во кислого характера для установления pH 2,5—5,5 (лучше 3,5—4,2). Эти кислые в-ва могут быть получены при разложении катализаторов, напр. персульфатов. Получаемые полимеры стойки к водн.-щел. среде. К р-ру, состоящему (в ч.) из 100 воды и 6 частично ацеталированного поливинилового спирта, добавляют (в ч.) 0,33 C_2H_5CHO, 0,05 $KHSO_4$ и 1,3 20%-ной H_2O_2, затем при 64° постепенно вводят 100 ч. винилацетата. Получается устойчивая 50%-ная эмульсия, дающая прозрачные водостойкие полимеры. М. Альбам

2511 П. **Пленка из поливинилацетата. Донахью, Льюс** (Polyvinyl acetate film. Donahue William E., Luce Stewart R.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 510572, 1.03.55

Водная эмульсия пластифицированного поливинилацетата, подкисленная до pH 2,5 или ниже, и содержащая 0,5—2,5% гидрохинона от веса эмульсии, дает по высыхании пленку с хорошей водоустойчивостью. Ю. Васильев

2512 П. **Способ получения продуктов поликонденсации. Ильцман** (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Uelzmann Heinz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 912630, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5915 (нем.)] Доп. к пат. ФРГ 910594 (РЖХим 1956, 14414).

Способ получения продуктов поликонденсации отличается тем, что к реакционной смеси добавляют твердые водоотнимающие в-ва, напр. безводн. Na_2SO_4, жженный гипс или цемент. 358 ч. триэфира бутантриола и ацетоуксусной к-ты, 425 ч. гипса и краситель смешивают в шаровой мельнице, охлаждают до ~5°, смешивают с 7 ч. пиперидина и 98 ч. кротонового альдегида, после чего смесь при т-ре <10—15° заливают в формы. Полученные изделия для последующего отверждения нагревают при 50° или выдерживают несколько дней при низких т-рах. Изделия практически не имеют пузырей. М. Альбам

2513 П. **Метод получения гидролизованных и ацеталированных продуктов полимеризации. Д'Алельо** (Verfahren zur Herstellung hydrolysierter und acetalisierter Polymerisationsprodukte. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 912149, 24.05.54 [Chem. Zbl, 1955, **126**, № 35, 8275 (нем.)]

Для получения гидролизованных и ацеталированных продуктов полимеризуют сложный аллиловый эфир или смесь сложного винилового эфира (по крайней мере с одной двойной связью) и органич. нитрила (который также имеет не менее одной двойной связи); полученные продукты непосредственно после полимеризации гидролизуют и ацетилируют. Для ацетилирования применяют соединения, содержащие CO-группы, напр. кетоны и (или) альдегиды, лучше в присутствии в-в, которые образуют с кетонами и альдегидами промежуточные продукты конденсации или смолы. Напр.,

полимерный диаллилмалонат, диаллилоксалат или диаллиладипинат гидролизуют и ацеталируют CH_2O, C_3H_7CHO или метилизопропенилкетоном или же сополимеры винилацетата и нитрила акриловой к-ты после гидролиза обрабатывают указанными выше альдегидами, ацетоном или хлорацетоном. Из смол получают пластмассы, волокна, изоляционные материалы, небьющееся стекло, клеи и лаки. З. Зазулина

2514 П. **Способ получения гидразидов полимерных акриловой и метакриловой кислот. Керн, Шнейдер, Хукке** (Verfahren zur Herstellung von Hydraziden polymerer Acryl- und Methacrylsäure. Kern Werner, Schneider Rudolf, Hucke Theodor) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 921891, 30.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5215 (нем.)]

Указанные гидразиды получают при р-ции полиакриловой или полиметакриловой к-т или их производных (сложных эфиров, напр., полиметилметакрилата) с гидразином или гидразингидратом. Перевод гидразидов в нерастворимое состояние осуществляют во влажном воздухе, лучше при нагревании. В примерах в качестве исходного в-ва назван полиметилакрилат. Перевод в нерастворимое состояние может осуществляться на носителе, напр., на волокне. М. Альбам

2515 П. **Полимеры простых виниловых эфиров, содержащих аминогруппу, и их получение** (Vinyl amino ether polymers and their preparation) [Soc. des usines chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 713487, 11.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4332 (англ.)]

При полимеризации винилалкиламиноэтиловых эфиров используют кислые катализаторы типа BF_3 вместо SO_2. Образующиеся полимеры содержат только следы загрязнений и пригодны для изготовления хирургич. пластырей, клеев, пропитывающих средств или пластификаторов. Напр., 300 ч. комплекса $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (эквивалентно 144 ч. BF_3), растворенного в 270 ч. бзл., прибавляют частями (за 15 мин.) к 283 ч. винилдиэтиламиноэтилового эфира, растворенного в 270 ч. бзл. Смесь выдерживают при 20—50° в течение 2 час. в атмосфере N_2 при перемешивании, после чего вводят дополнительно 720 ч. бзл. в течение 10 мин. и затем 2000 ч. 25%-ного водн. р-ра CH_3COOK, содержащего 200 ч. KOH. Из бензольного слоя выделяют 230 ч. вязкого красно-желтого полимера. А. Дабагова

2516 П. **Ингибирование полимеризации акрилонитрила** (Inhibiting acrylonitrile polymerization) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 164549, 25.08.55

Полимеризацию акрилонитрила ингибируют введением 0,5—1000 ч. монометилового эфира гидрохинона на 1000000 ч. мономера. Ю. Васильев

2517 П. **Композиции, содержащие полиакрилонитрил и β,β'-иминодипропионитрил. Шнейдер, Падбери** (Compositions comprising polyacrylonitrile and β,β'-iminodipropionitrile. Schneider William G. Padbury John T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 518695, 22.11.55

Композиция содержит β,β'-иминодипропионитрил и ⩾5 вес. % полимера с мол. в. 15 000—300 000, который представляет собой полиакрилонитрил, или сополимер, содержащий ⩾85% связанного акрилонитрила. А. Жданов

2518 П. **Растворы полиакрилонитрила. Хальбиг** (Lösung von Polymerisaten des Acrylnitrils. Halbig Paul). Швейц. пат. 299716, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5216 (нем.)]

Растворы полиакрилонитрила получают с помощью HNO_3 и CH_3NO_2 при т-ре $<80°$. Тонкий порошок полимера сначала смешивают с CH_3NO_2 и затем растворяют добавлением HNO_3. Р-ры применяют для получения пленок и волокна. М. Альбам

2519 П. **Способ формования линейных высокополимеров. Рейн** (Verfahren zum Verformen von linearen Hochpolymeren. Rein Herbert) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 915034, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5195 (нем.)]

Способ формования линейных высокополимеров (полиакрилонитрила или его сополимеров) отличается тем, что в качестве р-рителей или пластификаторов применяют формилированные первичные или вторичные амины ф-лы HCON(R')(R²)(R'— H или не содержащий OH-группы алкил, арил или аралкил и R²— любой не содержащий OH-группы радикал), напр. диметилформамид, N-формилметиламин, N-формилдиэтиламин, N-формилпирролидин, N-формилпирролидон, N-формилморфолин, N,N'-диформилэтилендиамин, N,N'-диформилдиметилэтилендиамин, N,N'-диформилпиперазин, N-формилмеламин, N-формилполиэтилендиамин или N-формилполиэтиленимин. М. Альбам

2520 П. **Способ получения продуктов поликонденсации. Фёгеле** (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Vögele Paul) [Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 918778, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5196 (нем.)] Доп. к пат. ФРГ 901592 (РЖХим, 1956, 52579)

Для получения продуктов поликонденсации из бифункциональных органич. соединений компоненты конденсируют в расплавленном состоянии и в тонких слоях, лучше непрерывным способом. Отличие состоит в том, что для р-ции применяют такие исходные в-ва, из которых образуются полиамиды, полимочевины, полиуретаны, полиэфиры или смешанные полимеры. Приведены примеры получения полиамида с внутренней вязкостью 1,12 из тетраметилендиуретана и себациновой к-ты. М. Альбам

2521 П. **Продукт реакции эпоксидной смолы и полиамида. Флойд** (Polyamide-epoxy resin reaction product. Floyd Don E.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 516107, 30.08.55

Композиция состоит из эпоксидной смолы, содержащей конечные эпоксигруппы, и полиамида, являющегося производным полиалкиленполиамина (напр., диэтилентриамина, триэтилентетрамина) и смеси полимерных жирных к-т и димеризованной канифоли, взятой в кол-ве 0,5—1 *экв* на 1 *экв* жирных к-т. Полиамид имеет NH_2-число 20—250 и берется в кол-ве 2—80% от общего веса смол. Ю. Васильев

2522 П. **Композиции на основе термореактивных смол. Ренфру, Уиткофф** (Thermosetting resinous compositions. Renfrew Malcolm M., Wittcoff Harold) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 516106, 30.08.55

Композиции состоят из эпоксидной смолы с конечными эпоксигруппами и отвердителя — полиамида со свободными NH_2- или COOH-группами (напр., с кислотным числом 5 — 100), полученного взаимодействием полимерных жирных к-т, содержащих ⩾2 COOH-групп, с алифатич. полиаминами (этилендиамином или диэтилентриамином). Я. Кантор

2523 П. **Получение полимеров из производных оксэтана. Хalс** (Preparation of oxetane polymers. Hulse George E.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2722520, 1.11.55

Полимер 3,3-*бис*-(хлорметил) оксэтана получают обработкой 3,3-*бис*-(хлорметил) оксэтана при т-ре от —80 до 25° в жидком SO_2 катализаторами — HF, BF_3 или молекулярными комплексами BF_3, вызывающими полимеризацию. Ю. Васильев

2524 П. **Изолированный электрический провод. Ролстон** (Insulated electrical conductor. Ralston Robert H.) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2722492, 1.11.55

Изолирующее покрытие электрич. провода состоит из гомополимеров 3,3-*бис*-(хлорметил) оксэтана (I), сополимеров I с другими двузамещ. 3,3-оксэтанами или из сополимеров I с оксэтаном, смешанных с нерастворяющим пластификатором, взятым в кол-ве ⩾ 3% от смеси. Полимер имеет при 50° уд. вязкость (для 1% р-ра в циклогексаноне)⩾ 0,3. Ю. Васильев

2525 П. Способ поликонденсации эфиров терефталевой кислоты и гликоля. Хейзенберг, Зиггель, Вацль (Verfahren zur Polykondensation von Terephthalsäureglycolestern. Heisenberg, Erwin, Siggel Erhard, Watzl Anton) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 926936, 25.04.55

Эфир терефталевой к-ты и гликоля диспергируют в парафиновом углеводороде с т. кип. > 300 ° при интенсивном перемешивании и нагревают до т-ры поликонденсации, пропуская одновременно пары ароматич. или гидроароматич. соединений, не имеющих реакционноспособных групп. 100 ч. диметилового эфира терефталевой к-ты этерифицируют обычным способом 64 ч. этиленгликоля и отгоняют избыток последнего. В конце отгонки добавляют 80 *мл* парафинового масла с т. кип. >350° и включают быстро работающую мешалку. Т-ру поднимают до 265° и в течение 3,5 часов пропускают через дисперсию нагретые до 180° пары C_6H_6. После охлаждения выпадает белый продукт с т. пл. 249,5° и $K = 49,5$. Ю. Васильев

2526 П. Получение пластических масс из смеси сложных эфиров дикарбоновых кислот. Шпер, Фирлинг (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen aus Dicarbonsäureestergemischen. Speer Walter, Vierling Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 924897, 10.03.55

Пластические массы изготавливают из смеси дикарбоновых к-т (полученных каталитич. окислением циклогексана (I) или его гомологов в жидкой фазе после отгонки летучих составных частей) этерификацией смеси к-т триметилолпропаном. Напр., 1600 *г* **I**, содержащего 1,6 *г* нафтената Co, растворенного в 8 *г* циклогексанона (II), окисляют воздухом (500—600 *л/час*) под давл. 20 *ат* при 145° в течение 4 час. После отгонки избытка **I**, воды, циклогексанола и **II**, 470 *г* смеси дикарбоновых к-т нагревают 8 час. при 160° с 260 *г* триметилолпропана. Получают вязкую, эластичную массу, используемую после введения наполнителей для покрытия полов. Ю. Васильев

2527 П. Способ получения сополимеров. Нисвандт (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Nieswandt Werner) (Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933786, 6.10.55

Для получения сополимеров из ненасыщ. полиэфирных смол и растворяющих их виниловых соединений полиэфирные смолы до полимеризации обрабатывают простыми виниловыми эфирами, лучше в присутствии в-в кислотного характера. При сополимеризации ненасыщ. полиэфиров со стиролом могут применяться простые эфиры с несколькими винильными группами. 500 ч. смолы для литья, содержащей 35% стирола и 65% ненасыщ. полиэфирной смолы (на основе малеиновой и фталевой к-т и пропиленгликоля в молекулярном соотношении соответственно 1 : 2 : 3,5) с кислотным числом 44 и гидроксильным числом 48, обрабатывают при перемешивании 55 ч. простого дивинилового эфира 1,4-бутандиола и 0,005 ч. *п*-толуолсульфоновой к-ты. Разогревающуюся смесь охлаждают, поддерживая т-ру 20—30°. По окончании р-ции кислотное и гидроксильное числа падают до 0, а вязкость повышается с 986 *спуаз* до 2264 *спуаз*. После добавления перекисного инициатора и восстановительного активатора смесь полимеризуют обычным способом. Полимеры имеют хорошую влагостойкость и механич. прочность и не оказывают корродирующего действия на металлы. М. Альбам

2528 П. Стиролалкидные смолы (Styrene-alkyd resins.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 164194, 4.08.55

Способ произ-ва стиролалкидных смол состоит в нагревании р-ра алкидной смолы, модифицированной высыхающими маслами, со стиролом и отличается тем, что по прекращении быстрой полимеризации стирола к реакционной смеси добавляют метил- или этилметакрилат. Б. Киселев

2529 П. Метод непрерывного получения конденсационных смол. Хессен (Verfahren zur stetigen Herstellung von Kondensationskunstharzen. Hessen Richard) [Süd-West-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925732, 28.03.55

Доп. к пат. ФРГ 914323 (РЖХим, 1956, 63214). Усовершенствование метода непрерывного получения фенолформальдегидных смол состоит в том, что сушка в сушильной камере проводится при дальнейшем механич. измельчении тонкого слоя на отдельные частицы при наикратчайшем пути удаления испаряющихся в-в. В последующем образовавшиеся частицы могут быть снова превращены в тонкий однородный слой. З. Зазулина

2530 П. Элементы промышленных конструкций (Eléments de constructions a usage industriel) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1062192, 20.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5671 (нем.)]

Элементы промышленных конструкций (трубы, плиты, желоба, емкости) получают из ксиленолформальдегидных смол, содержащих хлоргидрины (эпихлоргидрин, этиленхлоргидрин, моно- или дихлорпропанол) или хлорированные альдегиды и (или) алкилфосфаты (триметил- или триэтилфосфат), к которым также могут быть добвлены ускорители отверждения ($NaHSO_4$, H_3PO_4, PbO_2, MnO_2, бензол- или нафталинсульфохлорид, нафталиндисульфокислота, диэтил- или дипропилсульфат) и наполнители (графит, карборунд, тальк, $BaSO_4$, кварцевый порошок). Исходными продуктами для получения смол могут служить ксиленолы, содержащие CH_3-группы в 2,3-, 2,5- или 2,6-положении. В смолы можно вводить поливинилхлорид или полистирол в к-ве 10—25%. Смесь (в вес. ч.): 270 ксиленолформальдегидной смолы, 30 эпихлоргидрина и 300 графита прессуют при 100—105° и 100 *кГ/см*^{2}; последующее отверждение ведут при 120—160°. М. Альбам

2531 П. Способ получения продуктов конденсации. Кёлер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Köhler Franz) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 933229, 22.09.55

Производные аминотриазина или алкил-, аралкил-, арил- или алкенилзамещ. триазинов и α,β-ненасыщ. монокарбоновых к-т, имеющие по крайней мере одну свободную аминогруппу и полученные по пат. ФРГ 930779 (РЖХим, 1956, 59733), конденсируют с альдегидами или их смесями в присутствии кислых или щел. катализаторов. Конденсацию можно проводить таким образом, что исходные в-ва предварительно обрабатывают в щел. среде альдегидами (за исключением CH_2O) и во второй стадии — любыми альдегидами или их смесями в кислой среде. Для получения исходных продуктов (при конденсации с ненасыщ. к-тами) можно применять также смеси функциональных производных триазина и в-ва ф-лы $NH_2C(X)N(R^1)R^2$, где R^1 и R^2 имеют значения, указанные в пат. ФРГ 929278 (РЖХим, 1956, 59735). Продукты применяют для покрытий, пропитки и в качестве клеев в текстильной, бумажной и кожевенной пром-сти. 108 ч. продукта конденсации 1 моля меламина и 1 моля безводн. акриловой к-ты ре-

агируют с 226 ч. 40%-ного (по объему)CH_2O в присутствии 1 ч. лед. CH_3COOH при pH 4,5—5,0 и при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. до 70—80°. По охлаждении нейтрализуют 20 ч. 10 н. NaOH и получают прозрачный красноватый р-р со слабым запахом альдегида. Продукт неограниченно стоек при хранении. Ю. Васильев

2532 П. Продукты конденсации меламина (Melamine condensation products.) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 164527, 25.08.55

Смола представляет собой продукт конденсации меламина, фенилмеламина и формальдегида с молекулярным отношением меламина к фенилмеламину от 1 : 0,1 до 1 : 0,3 и отношением суммы меламина и фенилмеламина к формальдегиду между 1 : 1 и 1 : 6. Ю. Васильев

2533 П. Способ получения конденсационных смол. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 928975, 16.06.55

Способ получения конденсационных смол из амино- или амидосоединений (мочевины, тиомочевины, меламина, гуанидина или дициандиамида) и альдегидов отличается тем, что вышеуказанные соединения обрабатывают сложными эфирами малоновой к-ты и полученные продукты отверждают с помощью ускорителей. Смолы применяют для получения прессовочных масс, покрытий, клеев и для литья под давлением. Смесь (в ч.): 57 мочевины, 7,6 водн. (28%-ного) р-ра NH_3, 161 водн. (37%-ного) р-ра CH_2O, 0,04 NaOH (растворенных в 10 ч. воды) и 8 диэтилового эфира малоновой к-ты смешивают и нагревают с обратным холодильником 30 мин. К полученной массе добавляют 0,02 ч. HCl в качестве ускорителя отверждения; жидкую массу смешивают с 70 ч. измельченной целлюлозы и 0,04 ч. стеарата Zn, сушат, размалывают, просеивают и прессуют при 130° в течение 3 мин. Вместо HCl в качестве ускорителя можно применять лимонную к-ту или фталевый ангидрид. М. Альбам

2534 П. N,N-этиленмочевиноформальдегидная смола. Уивер (Formaldehyde-N, N-ethylene urea resin. Weaver Welcome J.) [Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 509868, 8.02.55

Промежуточный продукт конденсации и неплавкую смолу получают взаимодействием эквимолекулярных кол-в CH_2O и N, N-этиленмочевины. Я. Кантор

2535 П. Способ обработки политриазолов. Фишер, Уитли, Бейтс (Process of treating polytriazoles. Fischer James W., Wheatley Edward W., Bates Harold) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 516189, 30.08.55

Для перевода поли-4-амино-1,2,4-триазолов, связанных в линейную полимерную цепь в положениях 3,5, в неплавкое состояние их обрабатывают ацилирующим агентом или альдегидом (CH_2O), монокарбоновой к-той или ее ацилирующим производным. Патентуются также ацилированные продукты. Я. Кантор

2536 П. Полиуретановые смолы (Polyurethane resins) [National Research Development Corp.]. Австрал. пат. 164533, 25.08.55

Способ получения полиуретановой смолы состоит в том, что алкидную смолу, содержащую свободные COOH- и (или) OH-группы и полученную по крайней мере из одной дикарбоновой к-ты и одного многоатомного спирта, модифицируют эпоксидной смолой, не содержащей Cl и изготовленной из эпихлоргидрина и диоксидифенилпропана или их замещ. производных, и модифицированную смолу обрабатывают изоцианатом, имеющим $\geqslant 2$ реакционноспособных NCO-групп. Ю. Васильев

2537 П. Смоляные композиции (Resinous compositions) [Midland Silicones, Ltd. formely Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 737515, 28.09.55

Композиция для покрытия электрич. проводов со стеклянной оплеткой содержит смесь 60—80 вес. % кремнийорганич. смолы, 10—30 вес. % эпоксидной смолы и 5—20 вес. % фенолформальдегидной смолы. Кремнийорганич. смолу получают при р-ции 40—80 вес. % в-ва ф-лы $R_mSiX_nO_{(4-m-n)/2}$, 10—40% терефталевой или изофталевой к-т или их низших эфиров и 5—25% глицерина. Эпоксидная смола получается при р-ции *бис*-(*п,п'*-оксифенил)-диметилметана с эпихлоргидрином и имеет эпоксидное число $\geqslant 450$. В ф-ле R — алкил ($\leqslant 4$ атомов С) или фенил, X—OH или алкоксигруппа, $m = 1—2$ и $n = 0,01 — 3$. 210 ч. глицерина, 261 ч. диметилтерефталата и 35 ч. изофорона нагревают при 191—210° в течение 2,5 часа до отгонки теоретич. кол-ва CH_3OH. После охлаждения до т-ры <130° вводят 953 ч. трикрезола и 588 ч. частично конденсированного алкоксисилана, содержащего в молекуле 67 мол. % фенилметилсилоксановых звеньев и 33 мол. % монофенилсилоксановых звеньев, а также 20 вес. % OCH_3-групп. Нагревание продолжают при 160—200° в течение 8 час. 70 ч. полученной смолы (в р-ре) смешивают с 20 ч. эпоксидной смолы (с эпоксидным числом 1600—1900) и 10 ч. крезолформальдегидной смолы. Лак применяют для покрытия проводов. Пленку запекают в эмаль-печах при 300—400° в течение 1 мин. А. Жданов

2538 П. Смоляные композиции (Resinous compositions) [Midland Silicones, Ltd, formely Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 737142, 21.09.55

Смола для пропитки стеклянной оплетки проводов представляет собой смесь 10—30 вес. % эпоксидной смолы и 70—90 вес. % кремнийорганич. смолы. Эпоксидную смолу получают при конденсации *бис*-(*п,п'*-оксифенил)-диметилметана и эпихлоргидрина; образующийся продукт имеет эпоксидное число $\geqslant 450$. Кремнийорганич. смолу получают при взаимодействии 40—80 вес. % в-ва ф-лы $R_mSiX_nO_{(4-m-n)/2}$, 10—40% терефталевой или изофталевой к-т (или их низших алкильных эфиров) и 9—35% глицерина. В ф-ле R — алкил ($\leqslant 4$ атомов С) или фенил, X — OH-или алкоксигруппа, $m = 1—2$ и $n = 0,01—3$. Смолы могут быть модифицированы маслами или жирными к-тами масел в кол-ве $\leqslant 10$ вес. %. 210 ч. глицерина, 261 ч. диметилтерефталата и 35 ч. изофорона (р-ритель) нагревают при 210° до выделения теоретич. кол-ва CH_3OH. К продукту добавляют 935 ч. трикрезола (р-ритель) и 588 ч. частично гидролизованного силоксана, состоящего (в мол. %) из 67 фенилметилсилоксановых звеньев, 33 монофенилсилоксановых звеньев и содержащего 20 вес. % OCH_3-групп. Нагревание продолжают при 210° до удаления теоретич. кол-ва CH_3OH. К р-ру добавляют необходимое кол-во эпоксидной смолы и полученный лак используют для подклейки и пропитки стеклянной оплетки провода. Лак запекают в эмаль-печах при 300—400° в течение 1 мин. Изоляция выдерживает испытания на скребковом приборе. А. Жданов

2539 П. Материалы на основе силоксанов (Siloxane materials) [Diamond Alkali Co.]. Англ. пат. 735906, 31.08.55

Продукт согидролиза 10—30 мол. % этилтригалоидсилана и 79—90 мол. % фенилтригалоидсилана, полученный по англ. пат. 683905, обрабатывают пентаэритритом (I), взятым в таком кол-ве, чтобы в продукте р-ции содержалось 3,5—12% связанного I (от веса силоксана). Напр., р-р продукта согидролиза в диизопропиловом эфире смешивают с I, водой и диоксаном, смесь кипятят, охлаждают, отделяют и промывают эфирный слой. Часть р-ра смешивают с триэтаноламином и используют в качестве лака. От другой части отгоняют

р-ритель, смолу измельчают и используют в качестве пресспорошка, при необходимости с добавкой наполнителя. А. Жданов

2540 П. Силоксановые полимеры (Siloxane polymers) [Midland Silicones, Ltd, formely Dow. Corning, Ltd]. Англ. пат. 737230, 21.09.55

Кремнийорганическое соединение, содержащее $\geqslant 0,6$ вес. % OH-групп, связанных с Si и 0,9—3 одновалентных углеводородных радикалов (не содержащих тройных связей) у каждого атома Si (остальные валентности атома Si насыщены кислородом), полимеризуют в присутствии $\geqslant 0,1$ вес. % (от исходного в-ва) аминосилана ф-лы $[R_n Si(NR')_{(4-n)/2}]_x$, где R — одновалентный углеводородный радикал, не содержащий тройных связей, $n = 1,99—2$, R' — H или CH_3 и x — целое число $\geqslant 3$. Р-ция, которую можно проводить в р-рителе (толуоле), протекает при т-ре $< 20°$ и при более высоких т-рах, вплоть до 400° с выделением NH_3 или метиламина. При малых кол-вах аминопроизводного образуются полисилоксаны, но при соотношении > 1 группы — SiN (R') Si— на две группы OH образуются сополимеры, содержащие 25 — 99,99 мол. % силоксановых звеньев ф-лы $R_m SiO_{(4-m)/2}$ и 0,01—75 мол. % аминосилановых звеньев вышеуказанной ф-лы. Исходными кремнийорганич. соединениями являются силанолы R_3SiOH, силандиолы $R_2Si(OH)_2$, полимеры ф-лы $HO(R_2SiO)_xH$ и гидроксилсодержащие смолы, имеющие звенья ф-л SiO_2, $RSiO_{1,5}$, R_2SiO и $R_3SiO_{0,5}$, где R может быть CH_3, C_3H_7, октадецил, винил аллил, гексадиенил, циклогексил, циклогексенил, фенил, толил, ксенил или бензил в любых сочетаниях. Продукты используют как компаунды и в качестве электроизоляционных покрытий. А Жданов

2541 П. · Кремнийорганические соединения (Organosilicon compounds) [Midland Silicones, Ltd, formely Dow Corning. Ltd]. Англ. пат. 737963, 5.10.55

Полимеры с элементарным звеном ф-лы $(CCl_2 = CCl)_n R_xSiO_{(4-n-x)/2}$, которые могут содержать также OH-группы, получают гидролизом хлорсиланов ф-лы $(CCl_2 = CCl)_n R_x SiCl_{(4-n-x)}$. В ф-лах R—углеводородный радикал (алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, арил, алкарил, аралкил, напр. CH_3 или C_6H_5), $n = 1—2$, $x = 0, 1$ или 2 и $n + x \leqslant 3$. Напр., р-р смеси трихлорвинилфенилдихлорсилана и трихлорвинилдифенилхлорсилана в толуоле вводят в избыток воды. Образующийся смешанный полимер содержит соответствующие элементарные звенья. А. Жданов

2542. П. Отверждение силоксановых смол кротонатом алюминия. Эйдженс (Curing of silicone resins with aluminum crotonate. Agens Maynard C.) [General Electric Co.]. Пат. США 2714585, 2. 08.55

Композиция состоит из термореактивной полисилоксановой смолы, имеющей в среднем 1—2 углеводородных радикала на 1 атом Si и содержит катализатор отверждения — кротонат алюминия ф-лы $(CH_3CH = CHCOO)_2AlOH$ в кол-ве, достаточном для превращения этой смолы при нагревании в отвержденное, не липкое состояние. Ю. Васильев

2543 П. Способ получения алюмосилоксанов. Виберг, Канцлер (Verfahren zur Herstellung von Alumo-Siliconen. Wiberg Egon, Kanzler Karl Heinz) [Süd-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 937557, 12.01.56

Алюмосилоксаны получают взаимодействием активированного Al с моно- или полифункциональными силанолами, в частности, с диалкилсиландиолами. К 13,2 *г* $(C_2H_5)_3SiOH$ добавляют 1 *г* активированного Al. Р-ция начинается сразу с выделением H_2 и разогреванием. Через 1 час продукт превращается в кристаллич. массу, которую растворяют в эфире, р-р фильтруют и отгоняют р-ритель. $Al[OSi(C_2H_5)_3]_3$ имеет т. пл. $\sim 310°$. Выход продукта составляет 80% теоретич. Аналогично, эфирный р-р диэтилсиландиола обрабатывают на холоду активированным Al. Через 18 час. фильтруют р-р и отгоняют р-ритель. Образуется серая каучукоподобная масса состава $(C_2H_5)_2SiO \cdot 0,1\ Al_2O_3$. А. Жданов

2544 П. Получение простых сульфониловых эфиров гидроксилсодержащих полимеров. Шейне, Чеймберс (Preparation of sulphonyl ether of hydroxylated polymers. Schoene Dwight L., Chambers Victor S.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 510689, 8.03.55

Полисахариды (крахмал, целлюлозу) обрабатывают моновинисульфоном ф-лы $CH_2 = CHSO_2R$ (R — алкил с 1—4 атомами C), в частности, в присутствии основного катализатора. Я. Кантор

2545 П. Наполнитель для битумов и пеков, находящихся при нормальной температуре в вязко-текучем или пластичном состоянии. Эйкке, Шульте-Бокхольт, Шлумбергер (Füllstoff für bei normaler Temperatur zähflüssige bis plastische Bitumina und Peche. Eicke Johannes, Schulte-Bockholt Hans, Schlumberger Hans) [Eisenwerke Gelsenkirchen A.-G.]. Пат. ФРГ 919205, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4980 нем.)]

Наполнитель состоит из минер. или шлакового волокна, скатанного в виде шариков. Применяется в качестве уплотнений для муфт, заливочных масс и т. п. М. Альбам

2546 П. Способ крашения искусственных смол. Кёрнер, Зейберт, Хансен (Verfahren zum Färben von Kunststoffen. Koerner Jürgen, Seibert Heinrich, Hansen Kurt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 915504, 22.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5659—5660 (нем.)]

Для крашения материалов из полиакрилнитрила, полистирола, полиэтилена, эфиров акриловой к-ты, а также нитро- и ацетилцеллюлозы применяют различные красящие в-ва, напр. некоторые азокрасители, не содержащие остатков сульфоновых к-т, трифенилметановые и полиметиновые красители. Р. Нейман

2547 П. Процесс окрашивания. Салвин (Dyeing process. Salvin Victor S.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 511774, 12.04.55

Формованные изделия из материала на основе органич. производного целлюлозы (ацетилцеллюлозы) окрашивают погружением в красильную ванну, содержащую водн. дисперсию ацетилцеллюлозного красителя, 0,1—0,3 вес. % мыла, 0,1—0,3 вес.% ализаринового масла и 5—10 вес.% водорастворимого эфира ф-лы: $R — O(CH_2CH_2O)_n — CH_2CH_2OH$, где R — алкил, $n = 0—1$ (напр., монобутилового или моноэтилового эфира этиленгликоля). Изделие выдерживают в р-ре при 25—75° в течение 30 сек. — 2 мин. до прокрашивания на глубину 100—500 μ. Ванна может также содержать эмульсию полиметилвинилкетона. Ю. Васильев

2548 П. Пластичные композиции из сополимера бутадиена и акрилонитрила и фенольной смолы. Гротен, Рид (Plastic compositions of butadiene—acrylonitrile copolymers of phenolic resin. Groten Frank J., Reid Robert J.) [Firestone Tire & Rubber Co.]. Канад. пат. 518494, 15.11.55

Композиция содержит: 1) сополимер в-ва ф-лы $R_2C = C(R')C(R) = CR_2$ с 10—75 вес. % (от общего кол-ва мономеров) соединения ф-лы $CH_2 = C(R'')CN$, где R — H или CH_3 (независимо каждый), R' — H, CH_3 или Cl, R'' — H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7 или Cl;2) фенолальдегидную смолу; 3) поливинилхлоридную смолу в кол-ве, большем, чем фенольной смолы. А. Жданов

2549 П. Смесь формовочного песка со связующим веществом (Mélanges des sable de fonderie ou à noyaux avec des liants) [Industrielackwerke G. m. b. H.] Франц. пат. 1047015, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6839 (нем.)

В качестве связующих в-в для формовочного песка применяют фенольные, мочевинные или подобные, полученные конденсацией в кислой среде смолы в смеси с ускорителем отверждения напр., гексаметилентетрамином. Конденсационные смолы могут применяться в жидком виде, напр., в виде водн. р-ра, или же в виде порошка. М. Альбам

2550. П. Связующие типа эмульсий. Уинг (Emulsion binders. Wing Henry J.) [Chicopee Manufacturing Corp.]. Канад. пат. 509225, 18.01.55

Эластичное не токсичное связующее для соединения волокнистых материалов представляет собой эмульсию поливинилацетата, содержащую 60% твердых в-в и 40—60 вес. % (от полимера) нерастворимого в воде пластификатора (дибутилфталата). Б. Киселев

2551 П. Изоляционный материал. Бринкман (Isolationsmaterial. Brinkmann Friedrich) [C. Lorenz A.-G.]. Пат. ФРГ 916777, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8701 (нем.)]

Изоляционный материал содержит фенолформальдегидную смолу и в качестве наполнителя чистый кварц, размолотый после предварительного плавления, в кол-ве 70 ч. кварца на 22 ч. смолы. М. Альбам

2552 П. Способ приготовления пресспорошка из синтетической смолы. Шерхорн (Verfahren zur Aufbereitung einer Kunstharzpreßmasse. Scherhorn Wilhelem David) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 933093, 15.09.55

Пресспорошок для изготовления изоляционных деталей, работающих под высоким напряжением, проверяют рентгенографически на присутствие металлич. частиц; порции, содержащие металлич. частицы, отбраковывают. Перед рентгенографическим испытанием пресспорошок пропускают через магнитный сепаратор для удаления частиц железа. М. Альбам

2553 П. Термопластичные композиции (Thermoplastic compositions) [Dunlop Rubber Aust. Ltd.]. Австрал. пат. 165932, 24.11.55

Композиция содержит однородную смесь каменноугольной смолы и сополимера стирола и бутадиена; кол-во сополимера составляет 5—50% от веса смолы, а кол-во связанного стирола составляет ⩾50 вес.% от сополимера. Ю. Васильев

2554 П. Патефонные пластинки с мелкой записью (Disque a microsillon) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Франц. пат. 1076569, 27.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7097 (нем.)]

Материал для изготовления патефонных пластинок с мелкой записью состоит из полимеров или сополимеров винилхлорида и 20—80% пека. Смесь (в ч.) из 50 поливинилхлорида, 50 каменноугольного пека (т. размягч. 70° по Кремер-Сарнову), 2 стеарата Pb и 2 сажи пластицируют при 160°, продавливают через фильтр и формуют. Пластинки обладают более высокой твердостью и теплостойкостью по сравнению с пластинками, полученными из материала, не содержащего пека. М. Альбам

2555 П. Дисперсия высокомолекулярных углеводородных полимеров. Синглтон (Dispersion of high molecular weight hydrocarbon polymers. Singleton Henry M.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 511273, 22.03.55

Продукт, снижающий липкость каучукоподобного полимера, получают нагреванием насыщ. водн. р-ра стеарата Na с $ZnSO_4$ при ∼65° и энергичном перемешивании; pH реакционной смеси доводят до 8—8,5 добавлением NaOH и сульфоната Na. Полученный р-р содержит ∼42 *г/л* твердых веществ. Я. Кантор

2556 П. Способ получения слоистых стеклопластиков. Килтау, Кутра (Strastifiés à nappes de fibres de verre et leur preparation. Kiltau Martha K. Coutras Alexander) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1094859, 25.05.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 5, 272 (франц.)]

Стеклянные маты пропитываются связующим, которое состоит из меламиноформальдегидной смолы и 2—15%. насыщ. углеводорода, содержащего две гидроксильные группы и 6—10 атомов С. Пропитанные стекломаты, нагретые до содержания в них летучих в колве 2,5—3,5%, собираются в пакеты, которые прессуются при 120—175° и давл. 1,75—56 *кг/см²*. Содержание связующего в слоистом стеклопластике составляет 40—80 вес.%, содержание стекловолокна 10—40%. С. Иоффе

2557 П. Способ производства пропитанных смолой изделий. Нелсон, Морроу (Procédé pour fabriquer des piéces imprégnées de résine. Nelson Reginald, E., Morrow Neil McKay) [Cie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1067078, 11.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5937 (нем.)]

Смолу смешивают с катализатором, а пористый или волокнистый материал (напр., пряжу из стеклянного волокна) обрабатывают активатором. Напр., полимеризуемая смола содержит (в ч.): 68 дипропиленгликольмалеината, 3 стирола и 1 перекиси бензоила; р-р активатора содержит (в ч.): 2 диметиланилина и 8 ксилола. Р. Нейман

2558 П. Изделия из неармированных смол (Articles de résines synthétiques non armés) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1064035, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5915 (нем.)]

Полиамиды, полиуретаны, поливиниловые соединения, фено- или аминопласты ориентируют шприцеванием, литьем или вальцеванием, складывают слоями в перпендикулярных направлениях и прессуют. Слоистое изделие имеет более высокую прочность, чем отдельные пластины. М. Альбам

2559 П. Способ улучшения высокомолекулярных веществ. Бауэр, Тесмар (Verfahren zur Verbesserung von hochmolekularen Stoffen. Bauer Walter, Tessmar Klaus) (Röhm & Haas G. m. b. H.). Пат. ФРГ 918356, 23.09.54 Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5912—5913 (нем.)

Способ повышения механич. прочности и устойчивости к р-рителям высокомолекулярных в-в отличается тем, что полиметилметакрилат, полистирол, их сополимеры с акрилонитрилом (I) или триацетат целлюлозы смешивают с содержащим инициатор I (готовые изделия покрывают или смачивают I), после чего подвергают обработке, при которой происходит полимеризация. Полученные материалы либо содержат в целом >50 мол. % связанного I, либо (в случае готовых изделий) имеют слой, в котором содержится >50 мол. % I; последний может содержать также другие полимеризующиеся или неполимеризующиеся в-ва, а также пластификаторы. М. Альбам

2560 П. Новые упрочненные пленки из пластмасс. Нуши (Nouvelles feuilles armées en matiére plastique avec procédé et dispositif de fixation. Nouchy C.). Франц. пат. 1056606, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5195 (нем.)]

Рыхлую ткань из минер. волокон покрывают с обеих сторон мало или совсем непластифицированным поливинилхлоридом, формуют в виде лент, которые затем пропускают через горячие вальцы. М. Альбам

2561 П. Приводной ремень. Де-Маттео (Belting. De Matteo Dante E.) [Thielex Plastics Corp.]. Пат. США 2686745, 17.08.54

Ремень состоит из полосы закрученных прядей тонких волокон и эластичного пластич. материала, напрессованного на волокна так, что он образует слой с одной стороны полосы и загнутые борта, переходящие на другую сторону полосы. Пластич. материал проникает между волокнами, благодаря чему изделие приобретает соответствующие механич. характеристики. Наружная поверхность ремня с одной стороны не покрыта пластич. материалом. Б. Киселев

2562 П. **Чертежный материал.** **Эйкорн** (Drawing material. Eichorn Adrian) [Screen Engineering Co.]. Пат. США 2718476, 20.09.55

Устойчивый против усадки прозрачный гибкий материал для снятия точных копий состоит из стеклянной ткани, пропитанной полиэфирной смолой, на поверхности которой имеется прозрачная пленка из органич. смолы, содержащая абразивные в-ва, в кол-ве, обеспечивающем нанесение карандашных линий. Применяемая полиэфирная смола представляет собой сополимер соединения, имеющего концевую этиленовую группу, и продукта р-ции этилен-α-, β-дикарбоновой к-ты и гликоля. Б. Киселев

2563 П. **Способ получения упаковочного материала из термопластов, не содержащих пластификаторов.** **Шопмейер** (Procédé de fabrication de matière d'emballage exempte de plastifiants, thermoplastiques, se laissant sceller à chaud et matière d'emballage fabriquée par ce procédé. Schoppmeyer Werner) [Heinrich Nicolaus G. m. b. H. Unilever N. V.]. Франц. пат. 1066269, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8522 (нем.)]

Упаковочный материал изготавливают из термопластов, напр. из поливинилхлорида, полистирола, или поливинилкарбазола, которые покрывают смесью из парафина, воска или воскоподобных в-в с термопластами, напр. с полиизобутиленом и (или) полиэтиленом. Материал особенно пригоден для упаковки пищевых продуктов. М. Альбам

2564 П. **Способ и аппаратура для получения тонких пленок высокоплавких термопластов и нанесение их на бумагу и подобные материалы.** **Масси** (Method and apparatus for preparing thin films of high melting point thermoplastics and the application thereof to paper and the like. Massey Peter Jay). Пат. США 2712508, 5.07.55

Для нанесения на бумагу и подобные материалы высоковязких смол, имеющих при 190° вязкость не ниже вязкости полиэтилена с мол. в. ~19000 и миним. рабочую т-ру >115°, подложку высушивают до полного удаления влаги, проводят по нагретому вращающемуся валку и пропускают через зазор между вращающимся и неподвижным параллельными валками, куда загружают композицию для покрытия, нагретую до минимально необходимой т-ры. При прохождении подложки через зазор на нее наносится покрытие определенной толщины. Вдоль зазора между валками образуется равномерно распределенный запас композиции; по мере расходования туда непрерывно добавляют новые порции нагретого материала. Контакт вращающегося между валками запаса композиции и бумаги ограничен, благодаря чему не происходит обугливания бумаги. Т-ру композиции и зазор валков можно регулировать. Б. Киселев

2565 П. **Слоистые конструкции.** **Тилльер** (Laminated structures. Tillyer Edgar D.) [American Optical Co.]. Пат. США 2727843, 20.12.55

В линзе слои стекла и пластика соединены прозрачным цементом, состоящим из канифоли, хлорированного парафина, фенилсалицилата и диметакрилата полиэтиленгликоля. На поверхность стекла, обращенную к цементу, наносят тонкую пленку из казеина или альбумина, увеличивающую прочность склейки. Б. Киселев

2566 П. **Смесь биурета и мочевины как вспениватель для пенопластов.** **Шварц** (Biuret-urea blowing agent used for producing cellular materials. Schwarz Herbert F.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2707707, 3.05.55

Размолотый полимер, способный при нагревании до 130—176° переходить в пластич. состояние, смешивают с биуретом и мочевиной и нагревают полученную композицию до т-ры, при которой биурет и мочевина реагируют с выделением NH_3. На 100 вес. ч. полимера берут 4—15 ч. смеси, содержащей ≥1 вес. % мочевины. Ю. Васильев

2567 П. **Способ получения звукопоглощающих материалов на основе полиуретанов.** **Хоппе, Вейнбреннер** (Verfahren zur Herstellung von Schallschluckstoffen auf Polyurethan-Basis. Hoppe Peter, Weinbrenner Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 915033, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, №22, 5196 (нем.)]

Способ получения звукопоглощающих материалов заключается в том, что жесткие или эластичные пенопласты из полиуретанов, содержащие трихлорэтилфосфат, трихлорэтилфосфит или фосфат NH_4, а также защитные средства от термитов и бактерий, подвергают дополнительной обработке с целью раскрытия пор. Эластичные пенопласты отжимают закручиванием, а жесткие — обрабатывают перегретым паром при ~140° или продувают сжатым воздухом до достижения требуемой пористости. М. Альбам

2568 П. **Анионообменные смолы и способы их получения.** **Дадли** (Anion active resins and processes of producing the same. Dudley James R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510654, 8.03.55

Алкиленполиамины конденсируют с органич. соединениями, содержащими несколько этиленоксидных групп, в частности, с *бис*-(2,3-эпоксипропил)-сульфидом, продукт конденсации желатинируют, гель отверждают и нерастворимый продукт гранулируют. Я. Кантор

2569 П. **Способ проведения ионообменных реакций с применением нескольких ионообменных смол разного типа.** **Грисбах, Лаут, Мейер** (Verfahren zur Durchführung von Ionenaustauschreaktionen unter Verwendung mehrerer verschiedener Austauscher. Griessbach Robert, Lauth, Hellmuth, Meier Erhard) [VEB Farbenfabrik Wolfen.]. Пат. ГДР 6295, 25.01.54

Способ отличается тем, что для проведения ионообменных р-ций применяют смесь ионитов, компоненты которой могут быть разделены физ.-хим. путем и после сепарации отдельно регенерированы. Напр., водно-спиртовый экстракт *Digitalis purpurea* с конц-ией солей 4,5% обрабатывают смесью оксидифенилсульфоновой катионообменной смолы (зерна темного цвета, диам. 0,5—2 *мм*) и полиэтилениминовой анионообменной смолы (светлые зерна диам. 0,2—0,4 *мм*) в соотношении 500 : 300 *г* на 1 *л* экстракта; после 15 мин. перемешивания определяют pH и в зависимости от результатов определения добавляют небольшое кол-во той или иной смолы для того, чтобы величину pH довести до 7. Жидкость отсасывают, смесь смол взмучивают в воде, путем мокрого просеивания разделяют на компоненты, после чего обычным способом регенерируют. Л. Песин

2570. П. **Способ соединения механических элементов.** **Самюэли** (Method of bonding mechanical elements. Samuely Max) [Paul P. Heinley]. Пат. США 2718485, 20.09.55

Часть металлич. элемента, подлежащую склейке, обрабатывают к-той для очистки и травления на определенную глубину, ополаскивают и окунают обработанную поверхность в ванну с расплавленной смолой; после охлаждения на поверхности детали образуется твер-

дое покрытие. Затем деталь с покрытием соединяют с другой склеиваемой деталью, и собранный узел помещают в ВЧ-поле, где термопластичная смола вторично расплавляется; после охлаждения узла элементы оказываются соединенными. Б. Киселев

2571 П. **Клеевые составы на основе канифоли из таллового масла. Страздинс, Хастингс** (Dry tall oil resin size compositions. Strazdins Edward, Hastings Randall) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508094, 14.12.54

Стабильный при хранении, гомогенный, легкотекучий клей на основе канифоли из таллового масла состоит из: а) 1 вес. ч. нейтр. соли щел. металла, в частности, натриевой соли, частично диспропорционированной канифоли таллового масла, имеющей уд. вращение плоскости поляризации в пределах +25 и +45° (в частности +35°), б) от 0,5 до 0,25 вес.ч. (в частности, 0,33) нейтр. соли. щел. металла малеинизированной канифоли (в частности, живичной) и в) ~0,1—1,0% (от веса присутствующей немалеинизированной канифоли) антиоксиданта, в частности диариламина или фенотиазина. М. Гольдберг

2572 П. **Листовой клеющий материал для соединения обрабатываемых деталей. Холл, Уолтон** (Sheet adhesive material for bonding of workpieces. Hall Alan Montague, Walton Ewart Harold) [B. B. Chemical Co.]. Пат. США 2723207, 8.11.55

Листовой клеющий материал состоит из пористой волокнистой основы, на которую нанесено плавкое, термореактивное клеющее в-во. Последнее представляет собой смесь 3—1 вес. ч. немастицированного НК, 1—3 вес. ч. новолачной смолы и необходимого кол-ва альдегида для отверждения новолачной смолы и превращения клея при нагревании в прочный и эластичный материал. Б. Киселев

2573 П. **Клей для переплетения книг и брошюр** (Method of binding books and booklets) [Rinco A.-G.]. Англ. пат. 713098, 4.08.54

Клей для переплетения книг состоит из синтетич. смолы, в которую введен волокнистый материал — марля, пряди и волокна найлона длиной ≤ 1 *см* — в кол-ве 10 объемн. %. Б. Киселев

2574 П. **Клеи, применяемые для улавливания пыли. Бранднер** (Dust filter adhesives. Brandner John D.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 509645, 1.02.55

Жидкий клей для улавливания пыли состоит из 5—40 вес. ч. смеси к-т (70—100% фосфорной к-ты и 0—30% борной к-ты) и 100 ч. смеси многоатомных спиртов (50—100% глицерина и 0—50% этиленгликоля). Так, напр., клей содержит 15—30 ч. смеси к-т (70—90% фосфорной к-ты и 10—30% борной к-ты) и 100 ч. смеси из 75—90% глицерина и 10—25% этиленгликоля. К-ты могут быть частично нейтрализованы. Б. Киселев

2575 П. **Цокольная замазка. Симонелли** (Basing cement. Simonelli Angelo) [General Electric Co.]. Пат. США, 2722522, 1.11.55

Замазка для цоколей электрич. ламп содержит по крайней мере одну природную смолу (канифоль или шеллак), термореактивную фенолальдегидную смолу, р-ритель в кол-ве, достаточном для растворения природной смолы, 3—6% сахара и минер. наполнитель — мраморную муку, тяжелый шпат, асбест. Кол-во смол составляет 13 вес. % от композиции. Ю. Васильев

2576 П. **Электроизоляционные материалы** (Electrical insulating materials) [British Thomson-Houston Co., Ltd.]. Англ. пат. 715049, 8.09.54

Электроизоляционный материал, содержащий 40—60 вес. % волокнистого материала, пропитанного 15—25% фенолформальдегидной смолы (I), 3—27% поливинилхлорида и 6—32% анилинформальдегидной смолы, отверждают при нагревании под давлением. Вначале волокнистый материал пропитывают I в виде р-ра в воде или низших спиртах (до бутилового); после испарения р-рителей материал пропитывают двумя другими смолами, растворенными в ацетоне или спирте, после чего сушат и отверждают. Волокнистый материал может быть в форме листов из целлюлозы (напр., в виде бумаги), из стекловолокна или асбеста. I может добавляться во время размола массы в ролле в процессе произ-ва бумаги. Пропитанные листы обрезают до необходимых размеров, собирают в пакет и прессуют при нагревании или измельчают в мелкие куски с последующим прессованием из них фасонных деталей. С. Шишкин

2577 П. **Изоляционные материалы** (Insulating compositions.) [The General Electric Co.]. Австрал. пат. 164224, 4.08.55

Изоляционный состав содержит слюдяной материал, пропитанный и покрытый смесью, содержащей: а) низкомолекулярный сложный полиэфир, имеющий свободные карбоксильные группы и являющийся продуктом р-ции глицерина более чем с эквивалентным кол-вом алифатич. дикарбоновой к-ты с 5—10 атомами С, и б) смолы, содержащей более одной эпоксигруппы в молекуле и представляющей собой простой полиэфир органич. соединения, содержащего несколько замещаемых атомов Н. В. Уфимцев

2578 П. **Конденсаторы** (Capacitors) [Standard Telephones & Cables Ltd]. Англ. пат. 713572, 11.08.54

Доп. к англ. пат. 693062 (РЖХим, 1955, 36113). Конденсатор, герметизированный в корпусе смесью смолы с отвердителем, как указано в основном патенте, сначала пропитывают пластификатором для смолы или термореактивным компаундом из смолы, отвердителя и пластификатора. В качестве пластификатора для эпоксидных смол может применяться пентахлордифенил. Пропиточный компаунд отверждается вместе с заливочным компаундом. С. Шишкин

2579 П. **Селеновые выпрямители** (Selenium rectifiers) [Standard Telephones & Cables. Ltd]. Англ. пат. 710812, 16.06.54

Слой из полиамида, находящийся в выпрямителях между селеном и контрэлектродом, наносится на селен в виде лакового р-ра, содержащего (в %) 4—7 найлона, 65—75 изопропилового спирта. 10—16 воды и 7—12 фурфурилового спирта; р-р содержит также смесь 1,5—4,5 объемн. ч. спирта и 0,5—1,5 объемн. ч. нитрометана и NH_4OH, для поддержания pH~7. Собранный выпрямитель можно подвергать электрич. формовке. Я. Кантор

2580 П. **Искусственный наполнитель из пуха и способ его изготовления. Фредерик** (Simulated down filler and method of making the same. Frederick Edward R.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2713547, 19.07.55

Способ изготовления искусств. наполнителя из пуха состоит в том, что волокна из смолы, имеющей усадку при нагревании, вытягивают не менее чем на 5%, наносят клей на волокно, опудривают волокно материалом из перьев домашней птицы, которые прочно склеиваются с волокном и располагаются в направлении от волокна, и режут волокно на отрезки желаемой длины. После нарезки волокна нагревают и подвергают усадке не менее чем на 30%; покрытие из пуха при этом не повреждается. Б. Киселев

2581 П. **Способ получения формованных изделий из полистирола** (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polystyrol) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 915152, 15.07. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5195 (нем.)]

Изделия, полученные литьем или прессованием, в случае их дальнейшей механич. обработки (особенно при сверлении, обточке или резке) нагревают при т-ре между ~40°, но ниже начала текучести полистирола до механич. обработки, но лучше еще и после обработки, при необходимости несколько раз. М. Альбам

2582 П. Способ и приспособление для повышения прочности швов на пленках из термопластичных материалов. Вальтер (Verfahren und Vorrichtung zum Erhöhen der Haltbarkeit von Schweißverbindungen an Folien aus thermoplastischen Kunststoffen. Walther Emil) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 926573, 21.04.55 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 9, 394 (нем.)]

Для упрочнения сваркой обычного нитяного шва на иголку швейной машины насаживают электрод, удерживаемый пружиной, а в столе машины, против иголки, ставят 2-й кольцевой электрод, охватывающий отверстие для иголки. Когда иголка опускается вниз и, сшивая, прокалывает пленку, верхний электрод прижимается к пленке пружиной. В этот момент включают генератор токов ВЧ и материал в точке прокола сваривается. Отверстия и надрезы от иголки заплавляются вследствие размягчения материала. Кроме того, справа и слева от иголки могут быть расположены роликовые электроды для сварки материала по обе стороны от шва. Е. Хургин

2583 П. Способ производства оболочек из пластического материала. Бер (Method of fabricating envelopes employing plastic materials. Baer Carl A.). Пат. США 2691613, 12.10.54

Способ изготовления оболочек состоит в том, что поверхности смежных участков листового материала соединяют без применения клея, благодаря чему соединяемые поверхности легко могут быть разъединены без повреждения материала. Этот материал при ~20° нелипок, но обладает пластичными свойствами и липкостью при нагревании. Процесс склеивания осуществляется при нагревании материала ВЧ-токами. Б. Киселев

2584 П. Усовершенствования в сваривании пластмасс. Малавьей (Perfectionnements au soudage de matières plastiques. Malavieille L. H. L.). Франц. пат. 1062329, 21.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6863 (нем.)]

Способ сваривания пластиков отличается тем, что между источниками тепла и пластиком (полиэтиленом) помещают хорошо проводящий тепло тонкий металлич. лист., покрываемый для предотвращения прилипания силоксановым маслом или полимерной окисью этилена. М. Альбам

2585 П. Сварка секции из пластических пленок. Бранс (Welding plastic film sections. Bruns Carl. N.), [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2713017, 12. 07.55

Для соединения секций из пленок, последние укладывают в нахлестку, располагают в шве два параллельных провода с высоким электрич. сопротивлением и пропускают электрич. ток по проводам; материал пленок плавится и сваривает отдельные части. Б. Киселев

2586 П. Печатание на виниловых пластиках. Голдстейн (Printing on vinyl plastics. Goldstein Gabriel F.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2708188, 10.05.55

Композиция для печатания состоит из р-ра в летучем, не совмещающемся с водой органич. р-рителе сополимера винилхлорида и винилацетата, и смеси алкилметакрилатной смолы (≤6 атомов С в алкильной группе) и алкидной смолы, модифицированной 20—60% высыхающего масла, или сополимера указанных выше алкидной смолы и алкилметакрилата. Я. Кантор

2587 П. Способ раскрашивания или печатания на пластических материалах (Werkwijze voor het vervaardigen van een contrasterende tekening op een kunststofoppervlak en volgens dese werkwijze verkregen voorwerpen) [N. V. Drukkerij «De Spaarnestad»]. Голл. пат. 77091, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2754 (англ.)]

На поверхность пластика наносят гидрофильное изображение фотомеханич. способом. Всю поверхность, включая изображение, покрывают равномерным слоем окрашенного лака или краски, имеющего большую адгезию к пластику, но не к материалу изображения. После сушки, окрашенную поверхность, обрабатывают водн. шлифовальным материалом, напр. полировальной пастой, чтобы удалить краску только с частей поверхности, занятой изображением (вместе с самим изображением). Рекомендуется приготавливать краску на той же смоле, которая составляет поверхность пластика. Адгезия улучшается добавлением к краске р-рителя, вызывающего набухание пластика. А. Дабагова

2588 П. Приспособление для шлифования и полирования. О Нил (Träger für Schleif- oder Polierauflagen. O'Neil Joseph Raymond, jun.) [The Carborundum Co.]. Пат. ФРГ 922034, 10.01.55 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 5, B78 (нем.)]

Опора приспособления для шлифования и полирования представляет собой эластичное круглое тело из пенистого НК или СК, обтянутое слоем эластичной резины. С одной стороны деталь имеет концентрич. углубление, в которое помещается на клею шайба из пропитанного латексом достаточно прочного волокнистого материала. К шайбе приклеена неподвижная оправа, имеющая внутреннюю резьбу для соединения с ведущим элементом. На передней стороне круглого тела имеется слой клея, который закрыт защитной пластиной. В качестве клея используют смесь, содержащую 10—20% этилцеллюлозы средней вязкости, 80—90% алкидной смолы (или 80% каучука), 16% р-рителя и 4% ZnO. Пенистая резина получается при заполнении формы СК и НК с последующим механич. или хим. вспениванием. Б. Киселев

2589 П. Способ получения люминесцирующих пластиков. Лири, Кастеллари (Procédé de fabrication d'un plastique luminescent surfactive pour revêtements de consistances diverses Lyry R., Castellari R.) Франц. пат. 1057584, 9.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3979 (нем.)]

Люминесцирующие покрытия состоят (в %) из 5 пластификатора, 45 р-рителя, 25 смолы (виниловой смолы и силоксана, мочевиноформальдегидной смолы и силоксана или метакрилатной смолы) и 25 солей или окислов металлов (ZnS в качестве люминесцирующего в-ва, мышьяковый колчедан, сурьмяный блеск и Ag_2S в качестве стабилизаторов, Cd в качестве красителя, Cu, Ce или Zr в качестве активаторов). Для смешения с пластмассами служит смесь из 30% окислов или солей металлов и 70% смол. М. Альбам

2590 П. Способ и аппарат для обработки пленок из пластмасс (Apparatus for and method of treating plastic film) [Visking Corp.]. Англ. пат. 722875, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 201 (англ.)]

Для повышения адгезии типографских красок к пленкам из пластмасс (полиэтилена) пленку пропускают через электрич. поле высокого напряжения с коронирующим разрядом. Пленка сохраняет все свои характеристики, но после печатания краска остается незатронутой после 2-дневного соприкосновения с жиром и противостоит так называемой «шотландской» пробе. Я. Кантор

См. также: Общие вопр. 1097—1099, 1105, 2419. Сырье 2169. Физ.-хим. исслед. 555, 577, 1100, 1110—

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

2591. **Петрохимия и ее роль в производстве красок и лаков. Монторси** (La petrochimica ed il suo contributo all'industria delle pitture e vernici. Montorsi Edgardo), Pitture e vernici, 1955, **11**, № 6, 385—387 (итал.)

Краткий историч. обзор развития химии нефти, связанной с получением продуктов нефтепереработки, применяемых в лакокрасочной пром-сти: р-рители (ароматич. и олефиновые углеводороды кетоны), к-ты, фталевый ангидрид, глицерин. Особый интерес представляют получаемые из продуктов переработки нефти эпоксидные смолы «Эпикот». З. Бобырь

2592. **Применение сорбита для производства лакокрасочных материалов. Швенк, Хаман** (Die Verwendung von Sorbit zur Herstellung von Lackrohstoffen. Schwenk Ernst, Hamann Karl), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 3, 79—83 (нем.)

Сорбит получают при каталитич. гидрировании глюкозы. Белый сладкий порошок хорошо растворим в воде, плохо растворим почти во всех органич. р-рителях, т-ра плавления чистого продукта 93—97,7°, при т-ре>200° начинает разрушаться и принимает коричневую окраску, имеет 3 изомера. При переэтерификации с жирными к-тами льняного масла OH-группы сорбита вступают во взаимодействие в кол-ве ~4,5, а при получении масляных алкидных смол в кол-ве только 3,0—3,5. Произ-во сорбитсодержащей алкидной смолы затрудняется из-за чувствительности сорбита к нагреву, приводящей к получению более темноокрашенных продуктов р-ции; кроме этого необходимы особая тщательность и бóльшее время на проведение процесса. Рекомендуется применять сорбит, содержащий возможно больше первичных OH-групп, которые переэтерифицируются легче вторичных и благодаря этому сокращается время р-ции. Приведены свойства сорбитсодержащих масляных алкидных смол, лаков и пленок, получаемых из них; в отношении водостойкости отмечается, что пленки лаков с сорбитом менее набухают при орошении водой, чем пленки лаков без него. Пленки, преимущественно при более высоком содержании сорбита, при отверждении быстрее высыхают с поверхности, но немного медленнее в глубине пленки, по сравнению с обычными алкидами. При замене глицерина в масляных алкидных смолах сорбитом применяют двойное кол-во последнего. Б. Шемякин

2593. **Некоторые интересные химикалии. Гарднер, Родс** (Some interesting chemicals. Gardner William Howlett, Rhodes Michael S), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 1, 11—14 (англ.)

Обзор и краткая характеристика свойств новых хим. материалов, применяемых в лакокрасочной пром-сти: многоосновных к-т и ангидридов, алициклич. и бициклич. ангидридов, насыщ. двуосновных к-т с открытой цепью, напр., адипиновой и янтарной к-т и их ангидридов, ненасыщ. алифатич. ангидридов, диизоцианиатов и циклогексанона. Библ. 24 назв. Б. Шемякин

2594. **Актуальные проблемы химии лакокрасочных материалов. Блом** (Aktuelle Probleme der Lackchemie. Blom A. V.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 85—86 (нем.)

Общие сведения о полиэфирных смолах, содержащих ненасыщ. к-ты (акриловую, кротоновую, итаконовую, изоитаконовую) или аллиловый спирт, полиуретановых или эпоксидных смолах, «реагирующих» грунтах. Н. Аграненко

2595. **Соображения по поводу метода пересчета весовых величин в объемные. Занер** (Réflexions sur l'arithmétique de la formulation anglo-saxonne. Sahner M. P..) Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 2, 128—130 (франц.)

Сравнение американской и английской систем исчисления объемных и весовых единиц в промышленности лаков и красок. Н. Аграненко

2596. **Об алкидных смолах для лаков. Рётген** (Wissenswertes über Alkydharze in Kunstharzlacken. Röthgen Conrad), Industrie — Lackier — Betrieb, 1956, **24**, № 3, 61—63 (нем.)

Даны известные рекомендации по применению алкидных смол для различных видов покрытий. Н. Аграненко

2597. **Фракционирование глифталевых смол. Пуассон** (Fractionnement des résines glycérophtaliques. Poisson R.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 1, 39—41 (франц.)

Описаны результаты лабор. работ по фракционированию глифталевых смол (I) и их хроматографич. исследованию. Была установлена значительная гетерогенность I, даже при условии идентичности ведения технологич. режима. Отмечено, что избыток глицерина, против стехиометрич. соотношений, вредит качеству конечного продукта. Отмечено также, что фракции, выделенные экстракцией тяжелыми спиртами, обладают ценными пленкообразующими свойствами. Н. Аграненко

2598. **Новейшие разработки фенольных покрытий горячей сушки. Барнетт, Дрейкли** (Recent developments in stoving phenolic coatings. Barnett G., Drakeley K. D.). Prod. Finish., 1955, **8**, № 9, 68—75 (англ.)

Получены фенольные смолы, обладающие щелочестойкостью и эластичностью, путем модификации их полиаминами и эпоксидами. Модифицированный полиаминами продукт получали применением этилендиамина и диэтилентетрамина. Приводится методика изготовления. Способы получения покрытий на основе модифицированных полиаминами смол, а также методы нанесения их аналогичны способам для обычных фенольных смол, а сушка этих покрытий требует более точного соблюдения температурного режима. Экспериментально было установлено, что смолы, модифицированные полиаминами, обладают значительной щелочестойкостью; пленки этих покрытий проявляли стойкость при нахождении в 10%-ном р-ре NaOH в течение 1000 час., в то время как пленки р-ров обычных фенольных смол полностью разрушались в течение нескольких часов. Однако по эластичности эти смолы не отличаются от немодифицированного продукта. Фенольные же смолы, модифицированные эпоксидами, обладая повышенной щелочестойкостью, наравне с продуктом, модифицированным полиаминами, проявляют в то же время значительную эластичность пленок по сравнению с фенольными смолами. Отмечено, что соотношение между щелочестойкостью и эластичностью можно изменять применением эпоксидных смол различного типа. М. Ваньян

2599. Последние достижения в области получения стирола и полистирола. Часть I и II. Иглтон (Styrene and polystyrene. Part I, II. Eagleton S. D.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 8, 385—386; № 9, 432—433 (англ.)

Материалы из сополимеров стирола, в частности с бутадиеном или акрилнитрилом, и их использование (в том числе в эмульсионных красках). М. Лурье

2600. Эпоксидные смолы «Эпикот» с повышенной гибкостью и для антикоррозийных покрытий. Савелли (Resine eppossidiche «Epikote» nei rivestimenti anticorrosivi e ad elevatá flessibilità. Savelli Emanuele), Ind. vernice, 1955, **9**, № 3, 65—73 (итал.)

Обзор типов эпоксидных смол, получаемых путем р-ции дифенилолпропана с эпихлоргидрином в различных пропорциях. Библ. 26 назв. З. Бобырь

2601. Применение эпоксидных смол для поверхностных покрытий. Уилер (Surface coating applications of epoxide resins. Wheeler R. N.), Paint Technol., 1954, **18**, № 207, 131—135 (англ.)

Приведена характеристика различных марок смол «эпикот» (I), продуктов этерификации низкомолекулярных I к-тами льняного масла; описано применение в качестве отвердителей I фенольных смол (бутилированных низкомолекулярных резолов), аминосмол (мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных), а также модификация I алкидными смолами и изоцианатами. Л. Песин

2602. Лаковые эпоксидные смолы. Фиск (Epoxy coating resins. Fisk Neil R.), Paint Technology., 1955, **19**, № 217, 345—347 (англ.)

Описание з-да в Англии, производящего 6 видов эпоксидных смол (I), в кол-ве 2000 *т* в год, и необходимый для их произ-ва дифенилолпропан (II) (из фенола и ацетона). Р-р II в водн. р-ре NaOH фильтруется перед загрузкой в реактор из нержавеющей стали емк. ~1,3 *т*, снабженный мешалкой с мотором 83 *л. с.* Начальная т-ра 40—50°, которая затем поднимается до 90° в течение 1—1,5 час. Промывка готовой I производится водопроводной водой и конденсатом, которые поступают снизу котла и под небольшим давлением продавливаются через смолу и выводятся по трубе, расположенной у поверхности жидкости. Промежуточный контроль включает определение т-ры плавления по Уббелоде и вязкости (в р-ре бутилцеллозольва) по вискозиметру Гарднера. Окончательный контроль произ-ва смол предусматривает определение т-ры плавления, вязкости, прозрачности и обычных показателей пленок смол: эластичности, времени высыхания, времени нанесения 2-го слоя (через 18 час. после нанесения 1-го не должно быть сморщивания пленки), прочности на удар и стойкости к р-рителям. В отдельных случаях проверяется стойкость к кипящей воде и 20%-ному NaOH. К. Беляева

2603. Краски на основе водных эмульсий поливинилацетата. Коломбе (Les peintures à base d'émulsion aqueuse d'acétate de polyvinyle. Colombet R.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 2, 131—135 (франц.)

Описываются свойства поливинилацетата, дается указание об основных в-вах, составляющих основу поливинилацетатных эмульсионных красок: пластификаторов, пигментов, наполнителей и т. д. Описываются способы приготовления красок, приводятся некоторые рецептурные данные и в заключение перечисляются положительные свойства эмульсионных красок, применяемых как для наружной, так и для внутренней отделки. Н. Аграненко

2604. Связующие. Пейн (Binders. Payne Henry F.), Offic. Digest, 1953, № 347, 926—932 (англ.)

Связующие, применяемые в водн. красках, можно разбить на 3 группы: водорастворимые, растворимые в щелочах и нерастворимые в воде или эмульгирующиеся. К числу последних относятся: поливинилацетат, полистирол и сополимеры (сти олбутадиеновый, винилхлорида и винилиденхлорида, винилиденхлорида и акрилонитрила, полиакрилатов). Пленкообразующие свойства каждого из связующих определяются структурой его мономера. Поливинилацетат и полиакрилаты разрушаются от щелочи в связи с наличием эфирных групп, при этом поливинилацетат разрушается быстрее, так как местоположение его карбонильной группы создает меньше пространственных трудностей для воздействия щелочи, чем у полиакрилата. Полистирол и полиметилметакрилат размягчаются при нагревании и нестойки к ряду р-рителей. Увеличение стойкости в данном случае может быть достигнуто введением боковых групп с большей полярностью, примером чего являются полиакрилонитрил и политетрафторэтилен. Полимеры, содержащие бутадиен, отличаются меньшей светостойкостью из-за наличия двойной связи. Комбинацией отдельных связующих можно достигнуть заданных для покрытий свойств. К. Беляева

2605. Производство эмульсионных красок. Шолл (Manufacture. Scholl Edward C.), Offic. Digest, 1953, № 347, 907—912 (англ.)

Краткие сведения о произ-ве различных типов эмульсионных красок. М. Сорокин

2606. Дисперсии акриловых смол. Тиммонс (New acrylic resin dispersions. Timmons N. J.), Offic. Digest., 1953, № 347, 921—926 (англ.)

Подробное описание свойств водоэмульсионных красок (I) и покрытий на основе полностью полимеризованных акриловых смол. I отличаются стабильностью после 5 циклов, включающих попеременное охлаждение в течение 16 час. при —15° и оттаивание при ~20°, стойкостью против коагуляции водн. р-рами солей (10% $CaCl_2$) и механич. стабильностью. Покрытия из I на основе полиакрилатов обладают высокой атмосферо- и светостойкостью, стойкостью к истиранию, малой водонабухаемостью, не загрязняются, легко моются 1%-ным мыльным р-ром, стойки к жирам и маслам и отличаются бо́льшим удлинением и прочностью на разрыв, чем покрытия из I на основе полистирола и стиролбутадиеновых сополимеров. В отличие от этих связующих полиакрилаты при изготовлении I не требуют введения защитных коллоидов. К. Беляева

2607. Характеристика и значение алюминиевой краски. Брейденфельд (Betrachtungen über Aluminiumfarbe. Breidenfeld J.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 3, 100—103 (нем.)

Общая характеристика и требования, предъявляемые к металлич. Al-пигменту. В США применяют порошок с содержанием 99,95% Al, примеси Si и Fe придают пленке голубоватый оттенок. Б. Шемякин

2608. Органические пигменты для лаков.— (Organische Pigmente für Lacke.—), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 4, 129—131 (нем.)

Таблица органич. пигментов, выпускаемых разными з-дами, с обозначением марок и общей характеристикой укрывистости, свето- и теплостойкости. Б. Шемякин.

2609. Красители для лаков.— (Farbstoffe für Lacke.—), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 4, 127—129 (нем.)

Приведена таблица красителей, выпускаемых разными з-дами, с обозначением марок и общей характеристикой светопрочности, растворимости и теплостойкости для применения в различных лаках и в некоторых случаях для окраски жиров, масел и восков. Б. Шемякин

2610. Кристаллизация пигмента фталоцианина голубого. Цейсбергер (Das Kristallisieren von Phtha-

locyaninbeau. Zeisberger Robert), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 3, 87—88 (нем.)

Оттенок лака, содержащего в качестве пигмента фталоцианин голубой (I), после более или менее длительного хранения на воздухе необратимо изменяется, красящая сила уменьшается; причиной этого является кристаллизация (особенно в среде ароматич. р-рителей), причем относительно большие кристаллы I придают пигменту недостаточную красящую силу. Рентгенографически определены α- и β-модификации I, однако практически, в лакокрасочной пром-сти модификации I чаще характеризуются как кристаллизующаяся и некристаллизующаяся формы. Для предотвращения кристаллизации достаточных средств еще не найдено, а отказ от применения ароматич. р-рителей (бензол, толуол, ксилол) практически невозможен, так как они необходимы для многих областей лакокрасочной техники. Можно, напр., добавлять к I фталоцианины цинка, магния или других металлов, однако эти в-ва, предотвращая кристаллизацию, заметно влияют на уменьшение красящей силы I. Способ спец. размола I в органич. среде для перевода β-частиц в частицы подходящего размера позволяет применять ароматич. р-рители и дает практически стойкий продукт, но этот способ сравнительно дорог. В настоящее время для получения некристаллизующегося I чаще всего применяют способ введения в молекулу I галоида (напр., 0,5—1 С-атома на молекулу пигмента) или остатка сульфокислоты. Получаемый пигмент имеет красновато-голубой оттенок, смещающийся в сторону зеленого, но блеск, красящая сила и другие благоприятные свойства, против свойств обычного I, не ухудшаются. Современные сорта I по стойкости в среде ароматич. р-рителей подразделяют на 3 типа. Описано опробование I — микроскопически или определением оттенка смеси испытуемого пигмента с цинковым кроном (цинковой желтой). Б. Шемякин

2611. **Пигментные дисперсии. Хобак** (Pigment dispersions. Hoback Waller H.,), Offic Digest. 1953, № 347, 912—921 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на получение качеств. латексных красок (ЛК) и образование стабильных дисперсий при предварительном суспендировании пигментов в воде, смешивании суспензии пигмента с латексом (получении краски) и образовании, после улетучивания воды или диффузии ее в подложку, пленки ЛК, представляющей собой твердую дисперсию пигмента в связующем. Приведены рецептуры ЛК. Библ. 9 назв. М. Гольдберг

2612. **Об опытах с бактерицидными красочными покрытиями. Кицман** (Über Versuche mit bakterizid wirkenden Farbanstrichen. Kietzmann Ulrich), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 13/14, 155—156 (нем.)

Обсуждаются вопросы гигиенич. окраски судов для транспортировки рыбы. Проведены опыты, приближенные к практич. условиям, по исследованию бактерицидного действия окрасок деревянных поверхностей трюмных помещений. Для грунтовки применяли обычные составы, для верхних покрывных слоев новые материалы — алкациды, на которые производили посев чистых культур бактерий. Алкациды несколько уменьшали загнивание, развитие плесени на покрытиях. Б. Шемякин

2613. **Ректификация таллового масла. Медников Ф. А., Агранат А. Л.**, Техн. информ. по результатам научн.-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 33—39

Проведены эксперим. работы, подтвердившие возможность наиболее четкой ректификации таллового масла на насадочной колонне, в вакууме, с применением острого перегретого пара, при выделении 35% жирных к-т. Кратко описаны установка и опыты по разгонке таллового масла следующего состава: жирных к-т 49,85%, смоляных 35,1%, неомыляемых в-в 14,5%, воды 0,55%. Рекомендуемые скорость и т-ра перегонки при 10—12 *мм* рт. ст. и т-ре перегретого пара 200—240°: головной фракции — 0,10 *кг/час*, 40—150° (без перегретого острого пара), I фракции — 0,17 *кг/час*, 150—210°, II—0,10 *кг/час*, 210—220°, III — 0,12 *кг/час*, 220—240°. Средний состав жирнокислотной фракции: жирных к-т 82%, смоляных 8%, неомыляемых в-в 10% (по сумме всех фракций — 30%). Выход III фракции 32% от разгрузки, смоляные к-ты выделяли кристаллизацией и фугованием. Кол-во пека составляло 13—15% от загрузки. Б. Шемякин

2614. **О химизме действия свинцовых сиккативов. Кауфман, Гулинский** (Über den Chemismus der Wirkung von Blei-Sikkativen. Kaufmann H. P., Gulinsky E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 677—681 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовалось действие производных 2-валентного (I) и 4-валентного свинца (II) на высыхающие масла. I ускоряют высыхание масел как с изолированными, так и с конъюгированными связями. В случае очищ. древесного масла добавление 2-валентных свинцовых сиккативов ведет к ускорению процесса полного высыхания пленки, но не процесса высыхания от пыли. Соли II оказывают сильное влияние на высыхание масел с конъюгированными связями. В присутствии II можно высушить древесное масло за 2—3 мин. На масла с изолированными двойными связями соли II действуют слабо. Н. Аграненко

2615. **О влиянии веществ, содержащихся в древесной подложке, на погодостойкость и высыхание масляных и полиэфирных лаков. Зандерман, Шварц** (Über den Einfluss von Holzhaltstoffen auf die Witterungsbeständigkeit und die Trocknung von Öl- und Polyestrerlacken. Sandermann Wilhelm, Schwarz Eckhard), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 4, 134—145 (нем.)

Обзор. Библ. 24 назв. Б. Шемякин

26216. **Значение гарантийных сроков службы многослойных антикоррозионных лакокрасочных покрытий.**—(Garanties de durabilité dans l'efficacité de protection de revêtements antirouille multicouches, par vernis peintures et préparations assimilées. —), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 1, 25—29 (франц.)

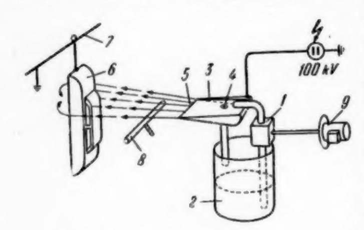
На основании результатов многогодичных испытаний различных масляных и синтетич. лакокрасочных покрытий можно считать, что для масляных покрытий при условии идеальной обработки стальной подложки, при толщине слоя 110—120 μ покрытие может служить 6—8 лет, а при слое 140—150 μ — 10—12 лет. Н. Аграненко

2617. **Испытание физико-механических свойств красок в условиях их практического применения. Тален** (Physical examination of paints in relation to their practical performance. Talen H. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 49, 1564—1574 (англ.)

Установлено, что, проводя испытания на растяжение и разрыв лакокрасочных пленок, изменение их свойств на воздухе, можно наблюдать количественно и сравнительно быстро. Приведены результаты испытаний пленок на льняном и тунговом маслах и алкидных смолах, пигментированных ZnO, титанатом Pb, Sb_2O_3, TiO_2. Б. Шемякин

2618. **Новый способ нанесения лакокрасочных покрытий распылением. Реннер** (Ein neues Verfahren der Spritztechnik. Renner Otto), AEG Mitt., 1954, **44**, № 3/4, 136—137 (нем.)

Аппарат для распыления лаков, красок и других жидкостей (см. рис.) состоит из насоса *1*, нагнетающего жидкость из резервуара *2* в распыливающее устройство в виде лотка *3*, снабженного переливной трубкой, для возврата избытка жидкости в резервуар *2*. Жидкость распыляется с кромки *5* лотка, который является одним из полюсов, соединенным с источником постоянного тока напряжением 100 *кв*. Второй полюс заземлен. Заземлены также окрашиваемое изделие *6* и транспортирующее устройство *7*, с помощью которого изделие перемещается вдоль кромки *5* на некотором расстоянии от нее. Между лотком и изделием создается электрич. поле с высоким градиентом у распыливающей кромки лотка. Под действием поля происходит тонкое распыление жидкости, причем траектории ее частиц направлены примерно вдоль силовых линий поля. Поэтому покрытие наносится также на боковые поверхности изделий. Сила тока, питающего аппарат, составляет лишь несколько *ма*. Поэтому установка высокого напряжения может быть безопасна в работе, а стоимость электроэнергии составляет лишь часть эксплуатационных затрат обычной установки для лакировки изделий. При помощи отклоняющего электрода *8* можно, изменяя направление движения распыляемой жидкости, покрывать широкие поверхности, а также регулировать величину струи. Е. Зарецкий



2619. Об электростатическом нанесении лаковых покрытий. Астори (Sulla deposizione elettrostatica dei prodotti vernicianti. Astori Carlo), Pitture e vernice, 1955, **11**, № 6, 393—399 (итал.)

Общие сведения о способе окраски распылением в электростатич. поле. З. Бобырь

2620. Современная установка по окраске. Брюгген (Beispiel einer neuzeitlichen Lackiereinrichtung. Bruggen B. van der), Industrie—Lackier—Betrieb, 1956, **24**, № 3, 51—59 (нем.)

Описана установка для окраски распылением деталей из металла и дерева. Отдельным разделом дается описание установки для окраски автомобилей. Н. Аграненко

2621. Глубокое крашение буковой строганой фанеры. Иванов П. А., Деревообрабат. и лесохим. пром-сть, 1954, № 6, 23—25

Описан способ окраски буковой фанеры под орех и под красное дерево горячими водн. р-рами красителей. В качестве последних применяют смеси кислотных и прямых красителей. Недостатками способа являются высокая стоимость, неравномерность окраски, значительная длительность процесса. Н. Аграненко

2622. Клеевая и известковая окраска зданий. Шепелев А., Сельский строитель, 1954, № 5, 22—24

Практические советы по вопросам клеевой и известковой окраски зданий. Приведены составы грунтовок и колерных красок, подробно описан способ их приготовления и нанесения. Н. Аграненко

2623. Краски на поливиниловой основе для окрашивания судов. Скартабелли (Pitture a base vinilica per costruzioni navali. Scartabelli A.), Riv. marittima, 1955, **88**, № 6, 577—585 (итал.)

Общая характеристика поливиниловых смол и красочных пленок из них. Пленки прочны, непроницаемы, гибки, имеют хорошее сцепление с металлом, негорючи, токсичны для морских организмов. Для полной защиты корабельного корпуса его тщательно очищают механич. путем и покрывают одним слоем грунта (на основе поливинилбутираля + H_3PO_4 + $ZnCrO_4$), затем 2—3 слоями антикоррозийной краски и 1—2 слоями противообрастающей краски. Опыты показывают, что краски на поливиниловой основе защищают металл от микроорганизмов, коррозии и обрастания в морской воде лучше всех других типов и отличаются быстрым, равномерным высыханием, гладкой поверхностью и долговечностью. З. Бобырь

2624. Краски и чернила для пластических масс. Рабате (Peintures et encres pour matières plastiques. Rabaté J. L.). Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 2, 120—123 (франц.)

Разбираются условия и способы окраски различных литых изделий из пластич. масс. Рекомендуются для окраски ацетилцеллюлозных, ацетобутиратцеллюлозных и метилметакрилатных пластмасс краски на основе эфиров целлюлозы. Для целлуилоида рекомендуются нитрокраски, для фенольноформальдегидных пластиков — краски на алкидных смолах, для полистирола — эфироцеллюлозные краски, для мочевино-формальдегидных смол — краски на основе модифицированных поливиниловых смол; для поливиниловых пластмасс — краски на основе полиметилметакрилата, для полиэтилена — двухслойное покрытие, где в качестве первого слоя применяется виниловый сополимер, а в качестве второго — поливинилбутираль. Н. Аграненко

2625. О новых технических возможностях аналитической химии красочных материалов. Уолли (Changing frontiers in the analytical chemistry of paint materials. Whalley C.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 3, 193—211 (англ.)

Обзор применения новой аналитич. техники для анализа красочных материалов и определения как органич., так и неорганич. в-в, включая микрохим. колориметрич. методы, капельный анализ, хроматографию на бумаге и в паровой фазе, применение ионообменных смол и комплексонов или клешневидных реактивов. Значение аналитич. техники иллюстрировано примерами анализа различных компонентов красочной системы. Библ. 31 назв. Б. Шемякин

2626. Новый метод оценки влияния копала на качество эмальлаков. Лифшиц М. С., Рамина Е. А., Информ.-техн. сб. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 4 (88), 17—19

Разработан метод определения относительной вязкости 50%-ного р-ра копала в льняном масле, позволяющий получать показатели качества копала, влияющие на свойства копаловых лаков, и оптимально предопределять пригодность копалов для варки различных сортов лаков. Смесь равных навесок (по 40 *г*) копала и сырого рафинированного льняного масла нагревают 30 мин. при 250° и перемешивании, охлаждают до 100°, добавляют керосин (40 *мл*), тщательно перемешивают до растворения, фильтруют через медную сетку и определяют вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20°. Установлено, что р-ры разных сортов ксиленольных копалов и марки ЛК-1 имеют различную вязкость от 2 мин. 34 сек. до 11 мин. 40 сек.; это может служить критерием их влияния на вязкость лаков, так как т-ры каплепадения и кислотных чисел не предопределяют свойства копаловых лаков. Результаты анализа подтвердились при варке лаков, причем наиболее сильно копал влиял на вязкость лаков при длительной варке. Другие свойства лаков (растворимость, стойкость против коагуляции, укрывистость) так же зависят от вязкости копала. Б. Шемякин

2627. Об определении оттенков красок. Бикс (Notes on tinting of paints color matching symposium which was April 18, 1953. Beakes Henry L.), Offic. Digest, 1953, № 344, 555—558 (англ.)

Цвет краски зависит от конц-ии пигмента и степени его дисперсности, от применяемого связующего, толщины пленки и состояния ее поверхности. Для определения оттенка пользуются стандартами, которыми могут быть как сами краски, так и цветовые карты. Определение оттенка может производиться невооруженным глазом и при помощи спектрофотометра. При определении оттенка особое значение имеет освещение. Дается ряд практич. указаний о произ-ве определения оттенка краски и приводятся примеры.

Т. Фабрикант

2628. **Проект стандарта DIN 53191 на визуальный метод определения осветляющей способности белых пигментов.**— (Prüfung von Pigmenten. Bestimmung des Aufhellvermögens von Weißpigmenten (Visuelles Verfahren). Normen-Entwurf. März 1956, DIN 53191.—), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 4, 126; Farbe und Lack, 1956, **62**, № 4, 156 (нем.)

Разбеливающая способность белых пигментов характеризуется их способностью придавать более светлые оттенки черным или цветным пигментам, а также связующим, окрашенным черными или цветными в-вами. По проекту стандарта разбеливающая способность белых пигментов выражается числовым значением, в виде доли от разбеливающей способности стандартного белого пигмента — литопона, принимаемой за 100; это значение определяется в зависимости от расхода испытуемого пигмента для достижения тождественности оттенков двух синих паст путем визуального сравнения их. Одна из паст содержит стандартный белый пигмент — литопон, а другая — испытуемый белый пигмент, при одинаковом содержании в обеих пастах ультрамарина, $CaSO_4$ и касторового масла.

Б. Шемякин

2629. **Определение укрывистости по соотношению контрастности оттенков. Т а ф** (The use of contrast ratio in the measurement of hiding power. T o u g h D.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 3, 169—184 (англ.)

Недавно разработан метод быстрого определения укрывистости красочной системы по соотношению контрастности оттенков. Укрывистость ряда пигментов хорошо определяется при нанесении последовательных тонких слоев краски на шахматную черно-белую доску (подложку). Соотношение контрастности определяют по соотношению степени просвечивания тонкой пленки при наложении ее на черные (0%) и белые (100%) места подложки. Графически показаны очень хорошие результаты соотношения между определением контрастности и укрывистостью. При увеличении последней и достижении большого значения укрывистости, кривая ассимптотически приближается к значению соотношения контрастности, равному 100. Укрывистость, однако, может изменяться в зависимости от влажного или сухого состояния покрытия и в то время, как определение в первом состоянии пригодно для сравнения химически идентичных пигментов, оно ограничено для сравнения химически различных пигментов и тем более для сравнения красок, приготовленных из смесей различных пигментов.

Б. Шемякин

2630. **Структура пленки и адгезия. Сообщения на Конференции ассоциации химиков по лакам и краскам.**— (Film structure and adhesion. Papers read at O. C. C. A. Conference. —), Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2958, 1591; **128**, № 2959, 30—33 (англ.)

2631. **Опыты по определению проникновения влаги в покрытия и защитного действия последних. П р а г с т** (Bericht über einige Versuche zur Frage der feuchtigkeitshemmenden Wirkung von Anstrichstoffen. P r a g s t W.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 4, 145—149 (нем.)

Защита железа от ржавления путем его окраски вызывает необходимость предотвращения проникновения влаги через пленку до подложки. Проведены опыты по определению времени появления влаги под пленкой на стеклянных пластинках, заменявших железную подложку. Время пенетрации влаги указывало степень защитного действия различных лакокрасочных составов — чистых и пигментированных. Поверхность пленки покрывали дистилл. водой, окрашенной метиленовым голубым красителем, которая могла проникать в массу пленки через поры или вследствие набухания ее, или одновременно этими двумя путями. Первые следы окраски в массе пленки, наблюдавшиеся с обратной стороны стеклянной пластинки, часто появлялись уже через несколько часов, но дальнейшее проникновение влаги наступало позднее, через дни, недели и месяцы. Метод испытания позволяет сравнивать защитное действие красок на различных связующих, предотвращающих пенетрацию влаги в массу пленки, по скорости проникновения влаги до подложки, определять влияние кол-ва покрывных слоев и пигментных добавок на степень увеличения защитного действия покрытия, применять более новые, наименее водопроницаемые лакокрасочные составы.

Б. Шемякин

2632. **Термическое старение и красочное число высокополимеров. Э й х** (Thermische Alterung und Farbzahl von Hochpolymeren. E i c h T.). Farbe und Lack, 1956, **62**, № 4, 150—151 (нем.)

Опыты по определению физ. изменений — вязкости и цвета (красочного числа) — лаковых пленок горячей сушки на основе полимеризованных смол под влиянием теплового воздействия. Исследованы пленки полиакрилэтилового и полиакрилбутилового эфиров, низко- и средневязкого поливинилацетата на стекле, которые подвергали старению в течение 14 дней в сушильном шкафу при 130 и 150°, снабженном циркулирующим воздухом. Установлена взаимосвязь между появлением чрезмерной хрупкости и пожелтением пленок. Деполимеризацию образцов выражали во взаимосвязи с уд. вязкостью и красочным числом. Более высокие т-ры (150°) ускоряли термич. расщепление. Растяжение на разрыв и эластичность пленок коллоидных в-в линейной структуры (нитроцеллюлозы) непосредственно зависит от ориентирования молекул и длины цепей.

Б. Шемякин

2633. **Средства для промышленного удаления окрасок. Д а г г е т т** (The formulation of industrial paint removers. D a g g e t t W. F.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 2, 45—50 (англ.)

Основными компонентами составов для удаления старых лакокрасочных покрытий служат р-рители, замедлители их испарения и загущающие в-ва. Рассматривается воздействие р-рителей на сухие красочные пленки различного состава, токсичность р-рителей. Широкое применение получил метиленхлорид, являющийся основой большинства невоспламеняющихся составов. Одним из основных в-в, замедляющих испарение р-рителей или предотвращающих высыхание состава, служит парафин, в качестве загущающих в-в обычно применяют производные целлюлозы. Приведены примеры невоспламеняющихся составов: ацетон 25%, метиметанол (или метилированный спирт) 23%, бензол или толуол 40%, метиленхлорид 10%, воск 2%. В другом случае, вместо ацетона и метиленхлорида применяют кислые фракции дегтя и уайт-спирита в кол-ве соответственно 10 и 7% и увеличивают бензол или толуол до 55%, метилированный спирт до 25% и воск до 3%. Третий состав: ацетон 14%, метилированный спирт 10%, бензол или толуол 20%, метиленхлорид 50%, воск 2%, высоковязкая нитроцеллюлоза 4%. Водосмываемый невоспламеняющийся со-

став: метанол или метилированный спирт 15%, метиленхлорид 75%, эфир целлюлозы 2—4%, толуол 5—10%, морфолин 2,5%, вода 5%. Б. Шемякин

2634. Высыхание типографских красок. Части II. и III. Варрон (How inks dry. Parts II, III. Varron Frederick A.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 2, 49—53, 56; Amer. Ink Maker, 1953, **31**, № 11, 37—38; № 12, 43—45, 67 (англ.)

Продолжено рассмотрение способов сушки типографских красок: 1) осаждением смолы из р-ра путем добавления разбавителя, уменьшающего ее растворимость; р-рителем для смолы большей частью служит гликоль, а разбавителем — вода; 2) отверждением краски в процессе охлаждения ее после нанесения в расплавленном состоянии на бумагу; 3) фильтрацией, получающейся вследствие избирательного проникновения р-рителя в бумагу и оставления на бумаге пигмента и связующего (смолы, подвергающейся последующему оплавлению); 4) желатинированием, происходящим при повышенной т-ре в системе пластификатора с диспергированным в нем порошком связующего; 5) окислительной полимеризацией связующего; 6) термич. полимеризацией связующего. Во всех случаях высыхание начинается с проникновения краски в подложку. Это вызывает отделение части связующего, что приводит к частичному схватыванию краски. Более полное схватывание происходит при дальнейшем образовании геля, отверждение которого является конечной стадией процесса высыхания. Библ. 16 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 6625; 1956, 56277. М. Гольдберг

2635. О типографских красках. Дёрбанд (Wissenswertes über Druckfarben. Dörband Georg), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 3, 103—104 (нем.)

Общие сведения о типографских красках. Ежегодный выпуск красочными предприятиями ФРГ составляет ~20 000 *т* типографских красок, применяемых в виде очень многих сортов и оттенков как для различной техники и способов печати, так и для различной подложки (основы): бумаги, картона, пластмасс, металлич. фольги, дерева, стекла, кожи и т. д. Указываются дальнейшие задачи и перспективы развития красок для полиграфич. целей как в области пигментов, так и в области связующих. Б. Шемякин

2636. Усовершенствованное печатание на упаковочных материалах. Наш (Improved packaging printing with improved flexography. Nash Harry A.), Print. Equipm. Engr, 1955, **85**, № 9, 75, 78 (англ.)

Краткие сведения об офсетной печати на упаковочных материалах (фольга, пленки из пластмасс). Б. Брейтман

2637 К. Руководство по краскам и лакам: составы и испытания. Гордон, Гордон (Paint and varnish manual: formulation and testing. Gordon Philip L., Gordon Ruth., New York, London, Intersci. Publ., 1955 x, 182 p., illus., plates, tables, diagrs, 25 sh.) (англ.)

2638 П. Производство летучих эмалей и красок, пригодных для хранения (Production of storable pigmented lacquers and paints) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 720176, 15.12.54 [Paint Manufact., 1955, **25**, № 6, 240 (англ.)]

Связующие для красок или летучих эмалей перед пигментированием обрабатывают стабилизированным р-ром алкоголята (бутилата) алюминия. Перед добавлением пигмента, который может быть основным, связующее нагревают с алкоголятом до 50—60°. К бутилату добавляется стабилизирующий агент, напр. эфир β-кетокарбоновой к-ты или подобные ему соединения. М. Гольдберг

2639 П. Сополимеры оксидированных высыхающих масел и алкениларoматических соединений и составы, их содержащие. Хогстен (Interpolymers of oxidized drying oils and alkenyl aromatic compounds and compositions comprising same. Hoogsteen Harold M.) [Dom Chemical Co.). Канад. пат. 509922, 8.02.55

Метод получения смолы, растворимой в толуоле, состоит в совместной полимеризации при 100—250° стирола и α-метилстирола с предварительно оксидированным льняным маслом, содержащим 13—16,2 вес.% химически связанного O_2 и с вязкостью 1,25—98,4 пуаз; полимеризация проводится в присутствии органич. перекисного катализатора при следующих соотношениях компонентов: на 80—20 или 70—40 вес. ч. частично оксидированного масла берут, соответственно, 20—80 или 30—60 вес. ч. смеси, состоящей из 10—40 или 10—30 вес. % α-метилстирола и 90—60 или 90—70 вес.% стирола. Кроме льняного масла, также может применяться и другое жидкое высыхающее масло с содержанием O_2, повышающим по крайней мере на 10% кол-во его в соответствующем сыром масле. М. Ваньян

2640 П. Приготовление гомогенных дисперсий сополимеров в высыхающих маслах. Хенсон, Эдуардс (Making homogeneus dispersions of copolymers in drying oils. Henson Walter A., Edwards Franklin G.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 509923, 8.02.55

Предложенный метод состоит в растворении маслорастворимого эмульгирующего агента в высыхающем масле и добавке, при помешивании, в полученный р-р водн. дисперсии полимера, полученной эмульсионной полимеризацей соответствующего ненасыщ. мономера. Для изготовления дисперсии применяли сополимеры из 50—90% винилхлорида и 50—10% винилденхлорида. Водн. дисперсия сополимера добавляется в таком кол-ве, чтобы вес. соотношения дисперсии и высыхающего масла в р-ре были равны и находились в пределах 10—50%. Помешивание продолжают до получения однородной эмульсии сополимера в масле, после чего добавляют летучего органич. коагулянта, по крайней мере частично смешивающегося с водой и не являющегося р-рителем для твердого сополимера, с целью коагуляции последнего из водн. дисперсии и отделения воды от масла. Перед использованием в качестве покрытий дисперсии сополимеров в маслах подвергаются дегидратации, продувкой при т-рах уплотнения, воздуха до основательной дегидратации смеси. М. Ваньян

2641 П. Отверждение синтетических высыхающих масел. Нелсон, Мак-Кэй, Уэлш, Кенекке (Curing synthetic drying oils. Nelson Joseph F., McKay John F., Jr, Welch Lester M., Koenecke Donald F.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2701780, 8.02.55

Между двух металлич. слоев проложена пленка, которая представляет собой твердый смоляной продукт, полученный нагреванием маслоподобного бутадиенстирольного сополимера при т-рах 288—2760° в отсутствие воздуха в течение времени от 3 мин. до менее чем 1 сек. Указанный сополимер получен сополимеризацией 75—85% бутадиена = 1,3 с 25—15% стирола при т-рах 20—100° в присутствии Na в качестве катализатора. М. Ваньян

2642 П. Покрывные материалы (Coating compositions) [Devoe and Reynolds Co., Inc]. Австрал. пат. 161098, 24.02.55

Метод получения связующего для защитных покрытий состоит в нагревании триглицеридов ненасыщ. к-т масел с эпоксидными смолами при т-ре 210—305° до получения гомогенного реакционного продукта. К. Беляева

2643 П. Фенолформальдегидные смолы (Phenol-for-

maldehade resins) [Lewis Berger and Sons Ltd], Австрал. пат. 163914, 21.07.55

Способ произ-ва пленкообразующей смолы заключается в добавлении к низкомолекулярному (димеру) продукту конденсации фенола и формальдегида 1—2 молей эпигалоидогидрина (считая на фенол). Б. Киселев

2644 П. Составы для морщинистых покрытий. Уолди (Wrinkle coating compositions. Waldie William A.) [New Wrinkle, Inc.]. Канад. пат. 514604, 12.07.55

Состав для морщинистого покрытия представляет собой смесь 1814,4 *г* поливинилбутираля, 15,14 *л* бутанола и 3,785 *л* воды; указанное кол-во воды является близким к предельному, при котором наступает помутнение смеси. М. Ваньян

2645 П. Временные покрытия для отделанных поверхностей. Оппенгейм (Temporary protective coatings for finished surfaces. Oppenheim Richard D.) [Spraylat Corp.]. Канад. пат. 514633, 12.07.55

Композиция для создания на отделанных поверхностях временных, впоследствии удаляемых защитных покрытий представляет собой диспергированный в воде поливинилбутираль, пластифицированный касторовым маслом. Диспергирующими агентами являются сульфонаты с формулой $C_nH_{2n-10}SO_3Na$, где $n = 20—30$, а их средний мол. вес находится в пределах 400—600. Композиция имеет нейтр. р-цию и содержит на 100 ч. поливинилбутираля 2—16,5 ч. в-ва, способствующего снятию покрытия, последнее состоит из соевого лецитина и твердого полиоксиэтиленгликоля. М. Ваньян

2646 П. Влагонепроницаемые покрытия, пропитывающие и печатные составы для волокнистых материалов. Кремер, Хёльшер (Production of moistureproof coatings, impregnations, prints, and the like on fibrous materials and mixtures therefor. Craemer Karl, Hoelscher Friedrich) [Badische Anilin-& Soda—Fabrik]. Пат. США 2719832, 4.10.55

Печатный состав для нанесения отпечатка пигмента на волокнистые материалы представляет собой эмульсию типа «масло в воде», содержащую в прерывной фазе летучий водонесмешивающийся органич. р-ритель, имеющую водн. непрерывную фазу. Эмульсия содержит пигмент, а водн. фаза представляет собой смесь, содержащую диспергированный полимер (I) мономера, имеющего группу $CH_2 = C<$ и продукт предварительной конденсации водорастворимого метилоламина и его эфира, способного образовывать термореактивную смолу и получаемого при конденсации формальдегида с мочевиной, тиомочевиной, алкилированной мочевиной, диацетиленмочевиной, аминотриазином, гуанидином, уретаном, диуретаном или глиоксаль моноуреином. I состоит в свою очередь из смеси сополимера амида акриловой к-ты и мономера (II) галоидированных этилена, простых виниловых эфиров или сложных эфиров акриловой к-ты со смесью не менее двух полимеров мономеров, содержащих группу $CH_2 = C<$, один из которых содержит амидную группу акриловой к-ты, а другой — полимер мономера II. Б. Шемякин

2647 П. Производство титановых пигментов из руд с высоким содержанием TiO_2. Тодд, Майерс, Каувенберг (Production of titanium dioxide pigment from high titanium dioxide content slags. Todd Seldon P., Myers Myron L., Cauwenberg Wingred J.) [American Cyanamid Co]. Канад. пат. 516894, 27.09.55

Метод извлечения TiO_2 из руд, содержащих не $<65\%$ окиси титана, 1—16% железа в виде FeO и 5—30% остаточных флюсов. Метод состоит в измельчении руды до такой степени, чтобы средний диаметр преобладающего большинства частиц был $<70,74\ \mu$, по крайней мере, 92% частиц — не $>44\ \mu$ и 8—10 % частиц — не $<10\mu$. Измельченная руда смешиваетс с 85—98%-ной H_2SO_4; необходимое кол-во H_2SO_4 эквивалентно 1,5—2,2 вес. ч. 100%-ной H_2SO_4 на 1 вес. ч. TiO_2+ кол-во к-ты, требуемое для р-ции с другими в-вами, содержащимися в руде. Руда с к-той подвергается нагреванию для перевода Ti в водорастворимую сульфатную форму, после растворения которой в водн. среде высаживают гидрат двуокиси титана; прокаливанием последнего получают TiO_2. Осветленную жидкость, пригодную для гидролиза с целью получения чистого TiO_2, готовят смешением реакционной массы с кол-вом воды, необходимым для образования суспензии с уд. в. 1,4—1,55. Затем к суспензии добавляют 0,02—0,07% животного клея и 0.01—0,005% SbO в 10%-ном р-ре Na_2S; кол-ва обеих добавок берутся от веса водн. суспензии. Смесь оставляют стоять до флоккуляции нерастворимых в-в, фильтруют и полученный светлый р-р кипятят до перехода титана в гидрат двуокиси, прокаливанием которого получают TiO_2, пригодную для использования в качестве пигмента. М. Ваньян

2648 П. Конденсат высыхающего масла с бензодиоксаном. Элони (Drying oil condensate with benzodioxane. Aelony David [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 515737, 16.08. 55.

Процесс получения указанного конденсата состоит в нагревании конъюгированного высыхающего масла с 6-замещ. бензодиоксаном при 200—250° в течение 30—60 мин. Конц-ия замещ. бензодиоксана составляет 5—40% от суммарного веса его с высыхающим маслом. Полученный продукт высыхающего масла представляет р-р обоих компонентов. Процесс проводится с тунговым маслом и 6-*трет*-бутилбензодиоксаном-1,3. М. Ваньян

2649 П. Улучшение цвета высыхающих масел. Бланк (Color improvement of drying oils. Blank Robert E., Arters Albert A.) [The Sherwin-Williams Co]. Пат. США 2727051, 13.12.55

Процесс произ-ва отбеленного растительного масла состоит в нагревании (в инертной атмосфере) масла, высыхающего или полувысыхающего типа, с ацилирующим реагентом из числа галоидангидридов и ангидридов алифатич. монокарбоновых к-т, содержащих 2—18 атомов С в ацильном радикале, при т-ре ~100—325° в течение от 15 мин. до ~ 20 час. Б. Шемякин

2650 П. Водоотталкивающие аэрогели (Waterrepellent aerogels) [National Research Council]. Англ. пат. 721605, 12.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, №2946, 874 (англ.)]

Использование высыхающих масел для покрытия силикагеля, служащего в качестве носителя катализатора и загустителя смазок. Пригодны льняное, тунговое, дегидратированное касторовое и соевое масла, а также натуральные и синтетич. смолы и производные целлюлозы. М. Гольдберг

2651 П. Метод нанесения защитных слоев на отражающие металлические поверхности. (Methods of applying protective layers to reflecting metal surfaces) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 714088, 25.08.54

Защитный слой для отражающей металлич. поверхности получают из термореактивного лака, отверждаемого при т-ре на 15° ниже, чем грунтовочный слой лака, на который был нанесен отражающий слой. Предпочитаемой отражающей поверхность является слой Al, наносимый на грунтовочный слой лака испарением в вакууме. В качестве грунтующего и защитного слоев применяют один и тот же лак (смесь продукта конденсации мочевины с CH_2O с невысыхающей алкидной смолой, растворенная в смеси ксилолбута-

нол). Покрытие можно наносить пульверизацией или центрифугальным методом (последующим быстрым вращением покрытой поверхности). Напр., на пластину, имеющую частично сферич. поверхность, наносят грунтующий лак, сушат его при 150°, затем наносят Al-зеркало, которое покрывают р-ром смеси «Паралак 6001» (продукта мочевиноформальдегидной конденсации и «Sigmol 706» — невысыхающей алкидной смолы в ксилол-бутаноле) с вязкостью 9—9,5° E при 20°, нанесением небольшого кол-ва р-ра на зеркало с последующим быстрым вращением последнего. Затем покрытие сушат при 60° 20 мин. и окончательно отверждают при 115° в течение более 1,5 час. Б. Брейтман

2652 П. Метод получения целлюлозных пленок с покрытием. Грантем (Coated cellulosic pellicles and methods of producing the same. Grantham William G.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2721150, 18.10.55

Патентуется промышленное изделие, представляющее неволокнистую целлюлозную пленку, на поверхность которой нанесены дискретные тонкоизмельченные частицы сополимера, состоящего из 60—95% винилиденхлорида и 5—40% винилхлорида. М. Ваньян

2653 П. Блестящие высыхающие эмульсии (Dry bright emulsions) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Австрал. пат. 164748, 8.09.55

Блестящие высыхающие полировочные эмульсии содержат водн. эмульсии восков типа сложных эфиров (имеющих число омыления не ниже 100), неионные эмульгаторы и высокомолекулярные алифатич. углеводороды или продукты их окисления на воздухе, т-ра плавления которых не ниже 70°. М. Ваньян

2654 П. Метод приготовления жидкого полировального состава. Райт (A method of preparing a liquid polish. Wright Charles S.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2728679 27.12.55

Метод приготовления микрокристаллич. восковой композиции состоит в растворении растительного воска в нормальном жидком одноосновном спирте, молекула которого содержит по крайней мере 3 атома C. Растворение производят смешением воска и алкоголя в таких кол-вах, что полученный р-р после охлаждения его до ~20° образует маслянистую массу. Смесь нагревают до т-ры, достаточной для растворения воска, и добавляют к ней летучее органич. связующее, в котором воск растворим при обычной т-ре в кол-ве ⩽7 вес.% и которое берется в кол-ве, необходимом для получения суспензии воска в нем. М. Ваньян

2655 П. Типографские краски. Шмуцлер (Printing inks. Schmutzler Alfred F.) [American Cyanamid Co.] Канад. пат. 516689, 20.09.55

Связующее для некоторых сортов типографских красок, отверждаемых под действием пара, содержит сополимер мономерного органич. в-ва (I), напр. стирола или α-метилстирола, имеющего способную к полимеризации реакционно-способную группу $CH_2 = C<$, и оксиалкильного сложного эфира α,β-ненасыщ. карбоновой к-ты (II), напр. ди-(2-оксиэтил) малеата. Сополимер диспергируется в многоатомном спирте, содержащем 2—6 атомов C и 2—4 OH-группы, при соотношении I : II от 0,3 : 1 до 3,0 : 1. Б. Шемякин

См. также: Лаки 2513, 2518. Методы исслед. лаков 1282

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

2656 П. Экстракция под давлением отходов, содержащих целлюлозу. Миттельштейнер (Die Druckextraktion zellstoffhaltiger Abkömmlinge. Mittelsteiner Erich), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 9, 305—309 (нем.)

При экстракции спиртом измельченного целлюлозусодержащего сырья (лигнита, древесины, сельскохозяйственных отходов), при т-ре до 130° и давлении не выше 8 *ати* получается в основном целлюлоза. При 240° и давл. 60—65 *ати* происходит разложение клетчатки и образуются смолистые продукты «сырые воски» (СП), лигнинный остаток (ЛО). При кипячении с водой СП, выделен воск (В) (застывающий при 100°), а в р-ре найдены летучие жирные к-ты (I). Соответствующие выходы СП ЛО, В, I для сосны: 72,5; 27,5%, 75,0; 25,0; для древесины виноградной лозы: 67,0; 33,0; 60,0, 40,0%, для лигнита: 44,5; 55,5; 80,0; 20,0%; буковой древесины (не обработанной паром): 42 0; 58.0; 59,0; 41,0%; буковой древесины (обработанной паром) 28,5; 71,5; 41,5; 58,5 . Приведены схема и описание установки для переработки отходов на местах. Указано применение получаемых продуктов. Н. Рудакова

2657. Производство этилбутирата. Тарасова А. Г., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 23—24

Этилбутират (I) получают при ректификации технич. этилацетата, содержащего ~4% этилпропионата (II) и ~2% I. Использование: I — в качестве р-рителя, II — для получения пропионовой к-ты. I имеет уд. вес 0,885 при 20°, кислотность 0,017%, число омыления 341,7, выдерживает пробу с бензином 1 : 0,5; при разгонке по Энглеру 95% по объему отгоняется до 134°. В. Высотская

2658. Особосмолопродуктивная сосна. Орлов И.И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 14

Сосна в среднем за 5 лет дала 14 *кг* живицы, при фактич. выходе (в *г*) за сезон на карру 7035 и на карроподновку 184,0, вместо (в *г*) на карру 650 и на карроподновку 17,2. А. Хованская

2659. Предварительные результаты исследования биосинтеза живицы при помощи радиоактивного углерода. Сухов Г. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 17

2660. Исследование процесса выделения смолы при сушке дерева. Кельо (Untersuchungen über den Harzaustritt bei der Holztrocknung. Koljo Boris), Holz. Roh- und Werkstoff, 1956, **14**, № 5, 172—181 (нем.)

Количественно исследованы процесс выделения смолы из сердцевины сосны в различных направлениях по отношению к волокну при 40, 60, 80, 100 и 120°, т-ры размягчения смолы и изменение ее цвета под действием воды и окисления при повышенных т-рах. При повышении т-ры усиливается выделение смолы, причем интенсивное выделение последней наблюдается при т-ре >80°; выделение смолы в тангенциальном, радиальном и осевом направлениях происходит в отношении 1 : 1,3 : 1,6. Т-ра размягчения смолы понижается при значительном содержании летучих составных частей (главным образом скипидара). Окрашивание смолы обусловлено действием воды и окислением, причем свет и тепло ускоряют окрашивание. При низких т-рах и высоком содержании терпенов смола выделяется под действием силы тяжести. Однако в процессе сушки интенсивное выделение смолы может иметь место только при т-ре >50° вследствие испарения летучей части терпенов. Ю. Вендельштейн

2661. Расширить производство иммерсионного кедрового (сибирского) масла. Могутов С. И., Бадашева Н. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 19—20

Масло представляет собой р-р кедрового бальзама в определенной фракции тяжелого кедрового скипидара из газоуловителя. Живицу (Ж) сибирского кедра

выдерживают при т-ре ниже +10°, образующиеся кристаллы смоляных к-т отделяют на вакуум-фильтре от Ж вместе с сором. Профильтрованную Ж осветляют 5%-ным р-ром H_3PO_4 и после неоднократной промывки водой до нейтр. р-ции снова фильтруют на вакуум-фильтре. Подготовленную таким образом Ж загружают в вакуум-аппарат, где варят при 70—135° в течение 5—6 час. до образования бальзама (бальзам должен быть светлым, иметь т-ру размягч. 44—46° и $n^{20}D$ 1,53—1,54). Вспенивание уменьшают и улучшают перемешивание Ж подачей CO_2 в нижнюю часть вакуум-аппарата. Для приготовления р-рителя тяжелую фракцию получаемого из газоуловителя кедрового скипидара (уд. в.—0,891, $n^{20}D$—1,4890, степень дисперсии —39,6) загружают в вакуум-перегонный аппарат и при 160—190° и отгоняют иммерсионную фракцию с $n^{20}D$ 1,4950 до 1,5020. Иммерсионное масло готовят из расчетного кол-ва (исходя из соотношения 1 : 1) бальзама, расплавленного при 60—70° и р-рителя перемешиванием до однородного состояния. Испарение иммерсионного масла уменьшают добавлением небольшого кол-ва касторового масла. Полученное масло вполне заменяет импортное. Л. Михеева

2662. **Новый способ очистки сульфатного скипидара.** Ефишев И. И., Матюшина А. П., Прохоров А. В., Бум. пром-сть, 1956, № 6, 22—23

Высушенный над Na_2SO_4 скипидар-сырец кипятят при 160° с обратным холодильником для удаления сернистых примесей и перегоняют с водяным паром. Очищ. продукт содержит менее 0,03% серы, по кол-ву пиненовой фракции не уступает живичному скипидару. Расход пара на очистку 1 *кг* скипидара 1,5 *кг*. Приведена схема и описание установки. При конденсации сернистых соединений можно получать товарный одорант-сульфан; кубовый остаток может использоваться в качестве флотационного масла. Н. Рудакова

2663. **Устойчивость при хранении неорганических соединений фтора, применяемых для защиты древесины.** Шульце (Zur Haltbarkeit (Lagerbeständigkeit) anorganischer im Holzschuts verwendeter Fluorverbindungen. Schulze Bruno), Holzforschung, 1955, 9, № 1, 18—20 (нем.; рез. англ.)

Определена устойчивость NaF, $MgSiF_6$, FH_4FHF, KFHF и фтористо-водородной смеси «WB-4» при хранении в различных условиях: на воздухе от 15 дней до 6 мес. при ~20° и относительной влажности воздуха от 45 до 97% и при 40° и $\varphi = 18$. При $\varphi = 97\%$ все соли поглощают влагу; особенно гигроскопичны NH_4FHF (37% через 15 дней) и WH 4 (34%), наименее гигроскопичен NaF (2,4%). При уменьшении φ гигроскопичность падает и при $\varphi = 45\%$ все соли не гигроскопичны. При 40° и $\varphi = 18\%$ происходит выделение газообразных соединений фтора; наиболее велика потеря в весе $MgSiF_6$ и NH_4FHF (35—40% за 34 дня), для NaF и KFHF практически она равна 0. Выделяемые газообразные соединения фтора поглощались 30%-ным р-ром $CaCl_2$ и определялось содержание фтора. При $\varphi = 60\%$ оно равно за 163 дня для KFHF 5%, для WB-4 4,28%, для $MgSiF_6$ 0,37. При тщательной упаковке заметного уменьшения содержания фтора практически не наблюдается, следовательно, хранение в неупакованном виде должно быть запрещено. Е. Алексеева

2664. **Количественное определение хроматографией на бумаге гидролизатов полисахаридов путем непрямой фотометрии.** Яйме, Тидтке (Quantitative papierchromatographische Bestimmung von Polysaccharid—Hydrolysaten durch indirekte Photometrie. Jayme Georg, Tiedike Karl Heinz), Das Papier, 1956, 10, № 9—10, 190—192 (нем.; рез. англ., франц.)

Очень малые кол-ва сахаров и миним. загрязнений целлюлозы количественно определяют с точностью ~±1% с помощью хроматографии на бумаге. Пример: 100 *мг* гидратцеллюлозы (98,08 *мг* абс. сухой) растирают с 1 *мл* охлажденной льдом 61%-ной H_2SO_4 и оставляют на 2—4 часа в эвакуированном эксикаторе при 20° и периодич. помешивании, разбавляют при охлаждении льдом 2 *мл* ледяной воды, оставляют на ночь и снова прибавляют 15 *мл* воды, кипятят 2 часа с обратным холодильником, охлаждают, пропускают через амберлит IR 4B в OH-форме, промывают до отрицательной р-ции на антрон, выпаривают досуха в вакууме при 40° в токе профильтрованного воздуха, получая 107 *мг* смеси сахаров, которую растворяют в 2 *мл* воды. 5 *мл* р-ра подвергают ориентировочному хроматографированию на бумаге с применением смеси р-рителей (*н*-бутанол-уксусная к-та-вода, 4 : 1 : 5) при 26—27° восходящим методом и идентифицируют с помощью фталата анилина или аминогиппуровой к-ты. Наряду с глюкозой обнаруживаются очень малые кол-ва манозы и ксилозы; для повышения точности определения получают не менее 3 хроматограмм искусств. смесей обнаруженных сахаров в возможно более близких конц-иях. Получив микроснимки хроматограмм, подвергают их фотометрированию с помощью электросветового регистрирующего фотометра, причем диаметр пятен на микрофильме не должен превышать длины щели фотометра. Полученные кривые почернения непосредственно или после копирования, или увеличения, интегрируют, планиметрируют или переводят в кривые распределения Гаусса и вычисляют по ф-ле: $1{,}064 \cdot c \cdot a$, где c — высота, a — ширина кривой Гаусса при половинной высоте. Приведенные эксперим. данные показывают возможность определения 0,9% маннозы и 1,6% ксилозы наряду с 97,5% глюкозы. Общее кол-во найденных после определения ангидросахаров составляет 98,86% теоретического. Ю. Вендельштейн

2665. **Фиксация деревом соединений хрома.** Кинберг (Die Verankerung von Chromverbindungen im Holz. Kinberg Willy), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 5, 186—188 (нем.)

Опилки заболони сосны (50 *г*) пропитывали р-ром базилита UA (0,6 *г*), содержавшим 0,08 *г* As_2O_5, 0,12 *г* Cr_2O_3 и 0,06 *г* F. Периодические пропитывающий р-р удаляли из опилок прессованием, дважды промывали холодной дистилл. водой, прессовали и анализировали (р-р с промывными водами и опилки) на содержание Cr, As и F. Установлено, что по истечении 1 месяца пропитки опилками фиксировалось только 0,1 *г* Cr_2O_3, через 2 месяца 0,12 *г* Cr_2O_3, 0,06 *г* As_2O_5 и 0,06 *г* F. Хранение чистой целлюлозы в упомянутом р-ре в течение 1 месяца не вызвало никаких изменений в составе и конц-ии р-ра. Очевидно, фиксация Cr, As и F осуществляется реакционноспособным лигнином или гемицеллюлозами, но не целлюлозой и экстрактивными в-вами. Ю. Вендельштейн

2666. **Причина и предотвращение повреждений окраски грибками, вызывающими синеву древесины.** Тейле (Ursache und Verhütung von Anstrichschäden durch Bläuerpilze. Theile K.), Schweiz, Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, 22, № 1, 10—15 (нем.)

Для защиты хвойной древесины ее пропитывают водн. р-рами фторидов щел. металлов (I), смесями I с бихроматами щел. металлов (II) или смесями I, II с арсенатами щел. металлов. Можно применять кремнефториды или 4—5%-ный водн. р-р пентахлорфенолята Na (III). Соединения As и F способствуют росту некоторых грибков. Наиболее хорошим фунгицидом является III. Пропитка или грунтовка древесины соеди-

нениями на основе пентахлорфенола в р-ре высококипящих углеводородов также предохраняет древесину.
И. Мильштейн

2667. Исследования в области химической окорки. Туовинен (Tukimuksia kemiallisesta kuorinnasta. Tuovinen Arno), Paperi ja Puu, 1955, **37**, №12, 575—588, 590—591, 593—597 (фин.; рез. англ.)

При проведении опытов по хим. окорке древесины сосны, ели и березы под действием 40%-ного р-ра мышьяковистокислого натрия (I) производилось кольцевание на высоте 0,5 *м* от поверхности почвы, снималась полоса коры шириной от 7,5 до 20 *см*; I наносился кистью; лучшее время для хим. воздействия июнь и июль. Затрата труда на снятие коры вручную после обработки I уменьшалась в среднем на 20%; при механич. окорке балансов с 8 до 3 час. Обработка I защищает древесину от разрушения насекомыми и несколько замедляет процесс высыхания. Отмечены случаи появления сини на хвойных и коричневых пятен на лиственных породах.
Н. Рудакова

2668. Применение сульфита натрия для спрысков дефибрера в древесномассном производстве. Кокран (The use of sodium sulphite at the grinder showers in the groundwood process. Cochrane James A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 201—207, 215 (англ.)

К воде, идущей на спрыски дефибрера, прибавляют р-р Na_2SO_3 в кол-ве 0,8% от веса древесной массы. Наличие этого реагента в зоне дефибрирования снижает расход энергии на процесс на 8,7% и повышает белизну на 2,5 единицы G. E. Конц. р-р Na_2SO_3 (18%) получают в скруббере из кальцинированной соды и двуокиси серы, используемой из отходящих газов турм Иенсена и тем самым обезвреживаемой. Механич. прочность и обезвоживание не ухудшаются, коррозия оборудования меньше, чем при обработке древесной массы гидросульфитом цинка, но несколько выше, чем при работе без дачи Na_2SO_3. На выход продукта этот процесс влияет мало.
С. Иванов

2669. Использование отходов в качестве сырья для производства целлюлозы. Бончинская (Produkty odpadkowe jako surowiec celulozowy. Bączynska K.), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 12, Buil. Inst. celulozowo-papierniczego, 1—2 (польск.)

Для получения целлюлозы сульфатным способом использовались отходы фанерных произ-в, деревообрабатывающих предприятий (сосновая стружка, содержащая до 18% опилок); отходы лесохим. предприятий (дубовая стружка после экстракции) и камыш. Условия варки для отходов фанерного произ-ва — 170°, 6 час: при модуле 5 : 1, выход 46—47%; сосновой стружки— 170°, 5 час. при модуле 4 : 1; камыша — 160°, 2 часа. Разрывная длина и число двойных перегибов целлюлозы размолотой до 50° ШР, соответственно следующие: из отходов фанерного произ-ва 8220 и 5170; из сосновой стружки 6000 и 590; из дубовой щепы после экстракции 6900 и 640; из сосновой щепы 8400 и 4800; из камыша 9600 и 1250. Целлюлозу используют главным образом на выработку упаковочных бумаг.
Е. Гурвич

2670. Сульфитная целлюлоза из бразильской сосны. Вурц (Sulfitzellstoff aus Brasilkiefer. Wurz Otto), Das Papier, 1956, **10**, № 1-2, 17—21 (нем.; рез. англ., франц.)

Древесина *Araucaria brasiliana* отличается повышенной прочностью волокон и используется для получения древесной массы и целлюлозы. Так как ядровая часть древесины отличается от заболони, то она отделяется от последней, измельчается, варится в котлах с сульфитным щелоком (содержащим 5,5—6,0% SO_2 и 0,7% CaO) под давл. 5,5 *атм* при 42° в течение 11 час. Полученная целлюлоза после предварительной обработки хлором, концентрирования, добавки щелочи отбеливается гипохлоритом кальция. Сильные колебания длины волокон целлюлозы (от 0,05 до 10 *мм*) вызывают ряд затруднений при изготовлении бумаги, для устранения их рекомендуется добавлять к массе Na-соль карбоксиметилцеллюлозы. Вершинная часть древесины и корни используются для получения полуцеллюлозы щел. способом; древесина заболони идет на произ-во древесной массы.
Н. Рудакова

2671. Получение древесной целлюлозы с высоким содержанием α-целлюлозы и ее свойства. Рихтер (Production of high alpha-cellulose wood pulps and their properties. Richter George A.), Tappi, 1955, **38**, № 3, 129—150 (англ.)

Ценность определения α-целлюлозы (I) значительно повысится при условии введения в получаемые аналитич. данные поправки на другие устойчивые к щелочам составные части древесины и дополнительного испытания I на устойчивость при кипячении с 7,14%-ным р-ром NaOH. Приведен обзор методов, с помощью которых можно получить древесную целлюлозу с высоким содержанием I. В некоторых деталях обсужден многоступенчатый способ варки, дающий целлюлозу с 95% I и выше. Рассмотрен широко распространенный способ очистки сырой целлюлозы горячей щел. обработкой, реже применяемые способы холодной обработки щелочью, и слабо щел. буферными р-рами при 200°. Описаны методы удаления гемицеллюлозы слабыми медноаммиачными р-рами и вымораживанием.
Ю. Вендельштейн

2672. Влияние концентрации водородных ионов в процессе отбелки целлюлозы. Снагич (Utjecaj koncentracije vodikovih iona pri bijeljenju celuloze. Snagic Dragan), Kemija u industriji, 1955, 4, № 8, 145—148 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

В результате изучения роли конц-ии водородных ионов в процессе хранения и отбелки целлюлозы отмечается необходимость и дан способ поддерживания оптимального pH для устранения потерь активного хлора в целлюлозы.
А. Яшунская

2673. Лабораторный способ хлорирования целлюлозы. Хьюм (Laboratory method for pulp chlorination. Hume Clare), Tappi, 1956, **39**, №1, A139—A140 (англ.)

Для отбелки полуцеллюлозы (ПЦ) требуются значительные кол-ва Cl_2 (I); при отбелке хлорной водой необходимо ее предварительное приготовление, что связано с потерями I; при обработке ПЦ в лаборатории хлорной водой, содержащей 0,45—0,5% I, кон-ция ПЦ понижается до 2% и ниже. Указанные недостатки устраняются при хлорировании ПЦ газообразным I из тарируемого на весах цилиндра (точность взвешивания $\pm$ 0,5 *г*) путем пропускания I в суспензию ПЦ желаемой концентрации в закрытой башне лабор. типа.
Ю. Вендельштейн

2674. Исследование холоцеллюлозы джута с помощью хроматографии на бумаге. Дас, Чаудхури, Уэрем (Paper chromatographic study of jute holocellulose. Das D. B., Chaudhuri P. K., Roy, Wareham J. F.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 4, 266—279 (англ.)

В качестве сырья для получения холоцеллюлозы (I) служил джут следующего состава (%% на сухое в-во): α-целлюлозы 61,40, гемицеллюлозы 25,12, лигнина 11,78, золы 0,81 и фурфурола 9,38 (значение CO_2 1,26%). Для получения I обезжиренный джут обрабатывали 50-кратным кол-вом 0,7%-ного р-ра $NaClO_2$ на кипящей водяной бане в течение 2 час. при pH 4,5—5 в присутствии CH_3COOH и CH_3COONa в качестве буфера, промывали водой и сушили на воздухе; потеря

в весе достигала 11,85%. Гидролиз I проводили тремя способами: а) 72%-ной H_2SO_4 (1 : 20) при т-ре $<10°$ в течение 16 час., разбавляли H_2SO_4 до 3%-ной конц-ии и нагревали на водяной бане с обратным холодильником 2 часа; б) 0,5 *г* I и 30 *мл* 85%-ной муравьиной к-ты (II) кипятили 30 мин. на масляной бане при 130—135°; в) 1—6 н. HCl в тех же условиях, как и при применении II, но в течение 24 час. При гидролизе II значительно меньше разрушает I, чем минер. к-ты. При гидролизе II замечено разложение глюкуроновой к-ты, ксилозы и рамнозы, и слабо выраженное — арабинозы и глюкозы. Второй метод пригоден для определения уроновой к-ты и рамнозы (последняя присутствует в джуте в малых кол-вах). I идентифицированы, разделены метилглюкуроновая к-та, галактоза, глюкоза, ксилоза, арабиноза и рамноза. Обнаружен комплекс, указывающий на наличие связи между метилуроновой к-той и ксилозой. Галактозу можно легко отделить от глюкозы хроматографически, применяя *н*-бутанол в качестве р-рителя (время хроматографирования 168 час.). Фракционированный гидролиз I дал 7 фракций или подфракций, некоторые из которых показали разницу в хим. составе. Присутствие пентозы с глюкозой почти во всех подфракциях подтверждает предположение, что по меньшей мере некоторые из арабиноз в джуте находятся в форме пираноз. Ю. Вендельштейн

2675. **О структуре «мест разрыхления» в фибриллярном строении волокон природной целлюлозы.** **Д о л ь м е ч** (Über die Struktur der Lockerstellen im fibrillären Gefüge der nativen Cellulosefasern. D o l m e t s c h H a n s), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 3, 85—91 (нем.)

На основе ранее опубликованных и новых данных о периодич. «местах разрыхления» в препаратах природной целлюлозы в статье подвергнуты критич. разбору теоретич. взгляды на тонкую структуру этих областей. Зоны мест разрыхления отличаются от лежащих между ними областей или меньшей плотностью упаковки, вследствие ненормальных условий образования или отсутствием сетчатой структуры молекул.

Ю. Вендельштейн

2676. **Куприэтилендиамин в качестве растворителя целлюлозы.** **В и л ь с о н** (Cupriethylenediamine as a solvent for cellulose. W i l s o n K a r i n), Svensk paperstidn., 1956, **59**, № 3, 88—92 (англ.; нем., швед.)

Описан способ приготовления р-ра Cu-этилендиамина, содержащего Cu (I) 1 *моль/л*. При насыщении р-ра этилендиамина (II) чистой $Cu(OH)_2$ устанавливается отношение II : I = 2,0; причем такой р-р обладает хорошей растворяющей способностью для всех видов целлюлозы (III). Растворяющая способность р-ра резко падает при неполном насыщении его $Cu(OH)_2$, т. е. если отношение II : I превышает 2,0. Исследования показали, что вязкость р-ров III в большой степени зависит от упомянутого отношения: при увеличении его с 2,0 до 2,4 (содержание I 0,5 *моля/л*) относительная вязкость повышается на 7%, а истинная на 12%. Изменение относительной вязкости р-ров III в пределах ±1%, при отношении II : I 2,0±0,04, а содержании I 1,00 ± 0,10 *моля/л* практически легко выполнимо. Содержание I в р-ре можно определять с точностью 0,01 *моля/л*. При стоянии из насыщ. р-ров выделяется I, но столь незначительно (сотые доли *моля/л*, что не влечет за собой заметного изменения значения вязкости III. Ю. Вендельштейн

2677. **Растворы комплексных соединений цинка с этилендиамином, растворяющие целлюлозу.** **Я й м е, Н ё й ш е ф ф е р** (Über celluloselösende Tri-(en)-Zink-hydroxydlösungen. J a y m e G e o r g, N e u s c h ä f f e r K a r l h e i n z), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 19, 536 (нем.)

Получены комплексные соединения этилендиамина (I) с $Zn(OH)_2$, названные авторами «цинкоксенами» (II), позволяющие создавать высокие конц-ии комплекса в водн. р-рах, которые обладают способностью растворять целлюлозу. При прибавлении NH_3 к 10%-ному р-ру $ZnCl_2$ при 90° образуется весьма реакционноспособный $Zn(OH)_2$, содержащий после промывки, обработки ацетоном и высушивания на воздухе 57% Zn и 8,3—12,56% Cl. Таким препаратом насыщают при 0° и перемешивании 30,5%-ный (по весу) водн. р-р I и получают р-р, содержащий свыше 6 вес. % Zn. Для получения р-ра с содержанием 8,02% Zn к указанному р-ру добавляют при 0° еще $Zn(OH)_2$, центрифугируют и повторяют эту операцию. Такой р-р способен растворять при 0° и перемешивании в течение 45 мин. до 2,8 вес.% хлопкового пуха со степенью полимеризации ~550. Особое значение должны приобрести р-ры II для аналитич. целей ввиду их полной бесцветности и прозрачности; р-ры только совершенно чистой целлюлозы в II остаются бесцветными и прозрачными; небольшие примеси золы, экстрактивных в-в, лигнина и т. п. тотчас вызывают помутнение и окрашивание, которые можно измерить оптически и воспользоваться этими измерениями для быстрого анализа целлюлозных материалов. Ю. Вендельштейн

2678. **Превращение целлюлозы I в целлюлозу III обработкой этиламином.** **М а н н, М а р р и н а н** (Conversion of cellulose I to celluose III by ethylamine. M a n n J., M a r r i n a n H. J.), Chemistry and Industry, 1953, № 41, 1092—1093 (англ.)

При обработке хлопковой целлюлозы безводн. этиламином достигается значительное изменение кристаллич. части целлюлозы (Ц) без изменения кристаллич. решетки. Наблюдается полоса спектра поглощения (3841 *см*$^{-1}$), объясняемая образованием Ц III, а не аморфностью целлюлозы. Предполагается возможность превращения больших кол-в Ц I в Ц III. При обработке Ц аммиаком при низкой т-ре получены такие же результаты. Е. Гурвич

2679. **Влияние степени замещения на фракционирование нитратов целлюлозы.** **Б е н н е т т, Т а й м е л ь** (Effect of degree of substitution on the fractionation of cellulose nitrates. B e n n e t t C. F., T i m e l l T. E.), Svensk paperstidn., 1956, **59**, № 3, 73—79 (англ.; рез. швед.)

Для характеристики целлюлозы необходимо знание не только ее степени полимеризации (СП), но, в большей степени, распределения мол. веса. В качестве объекта исследования удобнее пользоваться нитроцеллюлозой (I), получаемой из целлюлозы без деструкции. Новейшие исследования показывают хим. гетерогенность даже высокозамещенных I, причем длинные цепи содержат больше нитратных групп, чем короткие. Цель настоящей работы — установить влияние хим. неоднородности I на ее фракционирование. Приготовленный образец полностью замещен недеструктированной I, служивший эталоном для сравнения и 8 образцов I с содержанием N 13,52—14,14% из хлопкового пуха, применяемого для получения ацетилцеллюлозы. Фракционирование проводилось путем испарения ацетона из р-ра I в водн. ацетоне при пропускании тока воздуха (10—15 фракций) или ступенчатым осаждением I гексаном из р-ра в ацетоне (7—8 фракций); каждая фракция анализировалась на содержание N и определялась приведенная вязкость. Результаты исследования показали, что распределение по мол. весу, наблюдаемое у частично замещ. образцов I, почти идентично с таковым у полностью замещ. продукта влияние хим. неоднородности на результаты фракционирования оказалось ничтожным. Распределение фракций по мол. весу, найденное методом осаждения гексаном, подобно таковому, определенному испа-

рением ацетона; последний способ предпочтительнее, так как позволяет получать большее кол-во фракций. Ю. Вендельштейн

2680. Ацетилирование волокнистой холоцеллюлозы. Фудзимура (Acetylation of holocellulose in fibrous state. Fujimura Toshikazu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 248—253 (англ.)

При ацетилировании древесных целлюлоз большое значение имеет содержание в них пентозанов. При сравнении скоростей ацетилирования смесью $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH и H_2SO_4 различных видов целлюлоз (холоцеллюлоза, облагороженная древесная целлюлоза, регенерированная целлюлоза в в де медноаммиачного шелка) оказалось, что скорость ацетилирования воздушно-сухой холоцеллюлозы определяется характером ее поверхности, независимо от условий ацетилирования и степени облагораживания. Скорость ацетилирования предварительно облагороженной целлюлозы снижается по-видимому, из-за ороговения поверхности. В этом случае приобретает значение также скорость внутренней диффузии реактива в волокно. Во время ацетилирования двулучепреломление волокна сперва резко падает, затем возрастает и вновь падает. Вторичный рост двулучепреломления объясняется ацетолизом, в первую очередь ацетолизом аморфной части ацетилцеллюлозы. Аморфная часть ацетилируется быстрей кристаллич., но после щел. облагораживания разница в скоростях ацетилирования аморфной и кристаллич. части целлюлозы уменьшается. Одновременно замедляется ацетилирование. Существует оптимум конц-ии щелочи, взятой для облагораживания целлюлозы. Содержание пентозанов в целлюлозе во время ацетилирования не изменяется. А. Пакшвер

2681. Кривая распределения молекулярных весов ацетилцеллюлозы. I. Изменение молекулярного веса при омылении ацетилцеллюлозы. Собуэ Мацудзаки, Ямамура (酢酸纖維素の重合度分布について. 第1報 酢酸纖維素の鹼化熟成中における重合度分布の變化. 祖父江寛, 松崎啓, 山村喜三雄), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J, Soc. Text. and Cellulose Ind Japan, 1956, **12**, № 2, 100—104 (япон.; рез. англ.)

Три образца ацетилцеллюлозы из хлопкового пуха, содержащие 59,7, 57,4 и 54,9% ацетильных групп, фракционировали из р-ра в метиленхлориде (или ацетоне) этиловым спиртом. Исследуемые образцы подвергались омылению 20%-ным р-ром NH_4OH, затем нитровали, и нитроцеллюлозы фракционировали из ацетонового р-ра лигроином. Сравнение кривых распределения мол. весов нитроцеллюлоз и ацетилцеллюлоз показывает, что фракционирование нитроцеллюлоз происходит более четко. Доля фракций с высоким мол. весом уменьшается во время омыления. А. Пакшвер

2682. Противоточное фракционирование ацетата целлюлозы путем селективной диффузии в угле. Свенсон (Motströmsfraktionering av cellulosa-acetat genom selektiv diffusion i kol. Swenson Harold A.), Svensk papperstidn, 1955, **58**, № 15, 550—553 (швед.; рез. англ., нем.)

Предлагаемый метод фракционирования ацетата целлюлозы по размерам молекул принципиально заключается в том, что один и тот же р-р исследуемого препарата в ацетоне последовательно наливается в ряд цилиндров, содержащих пористый активированный уголь, предварительно пропитанный ацетоном. По мере прохождения р-ра через цилиндры вязкость его возрастает. Соответственно строятся графики, на основании которых вычисляется фракционный состав ацетата целлюлозы. Описан прибор для фракционирования по данному методу. Поглощение фракций пористым углем зависит от полярности р-рителя. М. Нагорский

2683. Влияние набухания и тонкой структуры на реакцию целлюлозы с двуокисью азота. Розвир, Сполдинг (Effect of swelling and supermolecular structure on reaction of cellulose with nitrogen dioxide. Roseveare W. E., Spaulding D. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2172—2175 (англ.)

Исследована р-ция окисления целлюлозы р-рами NO_2 в CCl_4 различных конц-ий. После окисления волокно отделяли, NO_2 удаляли током сжатого воздуха и промывали ацетоном. Окисление искусств. шелка показало равномерное протекание р-ции при конц-ии NO_2 16,6%, причем окисление протекает на 97%. т. е. нет разницы в скорости окисления аморфной и кристаллич. части волокна; при низких конц-иях NO_2 скорость р-ции в конце процесса понижается. Окисление хлопка 16,6%-ным р-ром NO_2 протекает медленнее и лишь на 60%, вероятно, вследствие трудности диффузии NO_2 в кристаллич. участки природной целлюлозы. После обработки в течение 5 мин. 50%-ным р-ром NO_2 природная целлюлоза приобретает структуру регенерированной целлюлозы. Сравнительный гидролиз природного и окисленного волокна показал, что окисленные участки волокна быстро гидролизуются, оставшаяся часть кристаллич. целлюлозы гидролизуется очень медленно. Ю. Вендельштейн

2684. Сульфатное мыло — получение таллового масла и его применение. Михайлов, Петрусенко (Сулфатен сапун — преработване в талово масло и непосредствено приложение. Михайлов М., Петрусенко П.), Техника (София), 1955, 4, № 7, 38—40

Обзор. Библ. 27 назв. Л. Марин

2685. Экстрагируемые компоненты сульфитного щелока. Квасничка, Мак-Лафлин (Extractable components of sulphite waste liquor. Kvasnicka E. A., McLaughlin R. R.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 10, 125—127 (англ.)

При экстракции сульфитного щелока органич. р-рителями возможно получить (дополнительно к продуктам брожения, окисления и т. д.) ~1,4—1.8 *г/л* экстрагируемых низкомолекулярных в-в, продуктов разложения лигнина, которые могут найти применение для синтеза и в фармацевтич. пром-сти. Л. Михеева

2686. Превращение под действием микроорганизмов и влияние на почвы обезвоженных отработанных сульфитных щелоков с аммониевым основанием. Боллен (Microbial transformations and effects of dehydrated ammonia-base sulphite spent liquor in soils. Bollen W. B.), Tappi, 1955, **38**, № 4, 208—215 (англ.)

Препарат Орзан А, получаемый высушиванием отработанных сульфитных щелоков с аммониевым основанием, применяется для повышения плодородия и улучшения структуры почвы. Главными компонентами являются лигносульфонаты аммония и сахара. Н. Рудакова

2687. Новый способ определения азота в нитроцеллюлозе. Падманабхан, Сундарам (A new method for the estimation of nitrogen in cellulose nitrate. Padmanabhan C. V., Sundaram S.), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 403—404 (англ.)

При определении N в нитроцеллюлозе (I) по модифицированному методу Деварда на стадии обработки I щел. р-ром H_2O_2 происходят небольшие потери N. Во избежание потерь N авторами предложена следующая методика: 100 *мг* I растворяют в 5 *мл* H_2SO_4. В перегонную колбу помещают смесь 30 *мл* р-ра NaOH 1 : 1 и 100 *мл* дистилл. воды, к смеси прибавляют из капельной воронки р-р навески I в H_2SO_4, воронку смывают 2—3 раза по 2 *мл* H_2SO_4, дважды по 50 *мл* воды

и 5 *мл* спирта Analar, после этого прибавляют 1,5 *г* сплава Деварда через боковую трубку, которую немедленно закрывают. Выделение H_2 прекращается через 1/2 часа; р-р постепенно нагревают до кипения и в течение 1/2 часа заканчивают отгонку NH_3. Параллельно ставят контрольный опыт с применяемыми реактивами. Параллельно поставленные опыты определения N в том же образце I методом Лунге, модифицированным методом Деварда и предложенным методом, показали хорошее совпадение результатов по предлагаемому методу с методом Лунге и значительно более низкое содержание N по модифицированному методу Деварда. Ю. Вендельштейн

2688. Исследование садкости массы и показателя длины волокна. Лодзинский (An investigation of the freeness and the index of fiber lenght tests. Lodzinzski F. P.), Tappi, 1955, **38**, № 7, A151—A153 (англ.)

При изменении конц-ии испытуемой бумажной массы показатель садкости (ПС) и весовой показатель длины волокна (ВПД) изменяются по закону прямой линии. Удаление длинного волокна из массы мало влияет на ПС бумажной массы, тогда как ВПД изменяется сильно. Удаление мелкого волокна из бумажной массы путем ее отмывки на промывном ролле приводит к заметному повышению ПС и увеличивает ВПД. Сделан вывод, что на садкость бумажной массы большее влияние оказывает мелочь, а на ВПД длинное волокно. Предлагается для оценки качества бумажной массы пользоваться обоими методами контроля. Описан прибор для определения ВПД. С. Иванов

2689. Изучение некоторых факторов, влияющих на долговечность бумаги. Симионеску Кристофор Поппел, Эманоил, Асандей Николай, Бум. пром-сть, 1955, № 11, 5—10

Изучено влияние природы клеящего материала, кол-ва клея, среды и наполнителя на процесс старения бумаги (Б) при действии на нее УФ-лучей (кварцевая лампа типа Ганау с диапазоном радиации 330—750 *мμ* без фильтра). Установлено (анализ физико-механич. показателей и определение значений pH), что меламиновый клей сохраняет в основном физ.-механич. показатели Б, за исключением излома; канифольный, хлорпарафиновый, протеиновый (белковый) с увеличением процента протеинового клея, используемого в смеси с клеем Бевоид, ухудшают физ.-механич. показатели Б, особенно излом. Щел. проклейка придает лучшие физ.-механич. свойства Б, чем кислая, но в первом случае Б имеет склонность к потемнению. Наполнитель (20—30% каолина) не оказывал заметного влияния на процесс старения Б. Наличие тряпья в проклеенной Б повышает ее качество и долговечность. Введение в композицию Б противоокислителей не дало положительных результатов. Л. Михеева

2690. Влияние концентрации массы на качество формуемого элементарного слоя. Тольский Г. А., Бум. пром-сть, 1955, № 10, 7—10

Проверено влияние конц-ии массы, поступающей в ванну, на давление фильтрации и физ.-мех свойства формуемого элементарного слоя для конц-ий 0,07—0,10—0,15—0,20 — 0,25 — 0,30—0,40% и степени помола 20—30—45—60—75° ШР сульфитной беленой целлюлозы марки А. Одновременно определено влияние конц-ии массы на качество формуемого элементарного слоя при различном весе 1 $м^2$. Определены объемный вес элементарного слоя весом 60 $г/м^2$, отлитого при различной конц-ии массы; уд. расход энергии на формование элементарного слоя, отнесенный к 1 *г* суспензии, и уд. площадь поверхности волокон в зависимости от степени помола массы. В зависимости от степени помола массы, подаваемой в ванну, оптимальные ее конц-ии и расходы энергии на формование, отнесенные к 1 *г* суспензии, соответственно, $<0,07$; 0,07; 0,10; 0,15, $<0,20$ и $>0,49 \cdot 10^3$; $0,78 \cdot 10$; $0,24 \cdot 10^3$; $0,45 \cdot 10^4$; $0,60 \cdot 10^1$ при 20, 30, 45, 60, 75° ШР. А. Хованская

2691. Подача массы к формующим элементам. Лоу (Flow to forming elements. Lowe Allen A.), Paper Mill News, 1954, **77**, № 24, 62, 64—67 (англ.)

Приведены новейшие конструкции подводящих массу элементов, способствующих положительному разрешению таких вопросов, как смешение массы с водой перед бумагоделательной машиной, аккумулирование оборотной воды, поддержание постоянного уровня массного потока, предупреждение захвата воздуха массой и подача массы на сетку (в основном описание конструкций фирмы Sandy Hill Special Vat). М. Белецкая

2692. Требования, предъявляемые полиграфической промышленностью к бумажной. Тобайас (What the printer would like to have from the papermaker. Tobias Philip E.), Tappi, 1955, **38**, № 6, 134A—135A (англ.)

Влажность офсетной бумаги (Б) должна оставаться постоянной: относительная влажность воздуха в помещении хранения Б должна поддерживаться ~53% ± ±3%; лист Б должен быть белым, чистым, равномерной плотности, однородным, хорошо впитывать типографскую краску. Контроль Б необходим как со стороны ее производителей, так и потребителей. Е. Гурвич

2693. Фильтровальная бумага. Грюне (Filter papers. Grüne A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 3, 55—57 (англ.)

Изложены требования, которым должны отвечать фильтровальные бумаги, и краткая характеристика сырья для произ-ва. Приведена классификация. Л. Михеева

2694. Копировальная бумага с бархатистой оборотной стороной. Оффер (Kohlepapier mit Velourrücken. Offer L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 3, 61 (нем.)

Описан процесс получения копировальной бумаги с бархатистой обратной стороной, что позволяет применять ее для снятия большого кол-ва копий на пишущей машинке. Бумага пропитана мовелитом. В качестве мягчителя использованы дибутилфталат и трикрезилфосфат. Н. Маньковская

2695. Контроль качества древесной массы для газетной бумаги. Патерсон (Control of groundwood quality for newsprint. Paterson H. A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 190—194 (англ.)

Качество древесной массы определяют микроскопически (рассмотрение препарата при увеличении 135× с помощью микропроэкционного аппарата) и определением скорости обезвоживания бумажной массы, отбираемой непосредственно из напорного ящика бумагоделательной машины без каких-либо поправок на конц-ию и т-ру. Приведены данные испытания качества древесной массы за несколько лет при скорости бумагоделательных машин 330—510 *м/мин*. Описана система производственного контроля в древесно-массном з-де газетной фабрики. С. Иванов

2696. Определение бутилированного оксианизола в бумаге и картоне. Остин (Analysis of butylated hydroxyanisole in paper and paperboard. Austin James J.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1954, **31**, № 10, 424—427 (англ.)

Быстрый метод колич. определения бутилированного оксианизола (I) в бумаге и картоне основывается на цветной р-ции 2,6-дихлорхинонхлорамида (2,6-Д) с фенолами. Предварительно готовят стандартный р-р I в 80%-ном этиловом спирте с конц-ией 10 *μ г* в 1 *мл*; из него разбавлением получают 10 сравнитель-

ных р-ров с конц-ней I от 0,3125—3,1250 μ *г* в 1 *мл*; в каждый из них вводят 10 *мл* 0,01%-ного р-ра 2,6-D в абс. спирте и 10 *мл* 2%-ного водн. р-ра $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Бумагу (~5 *г*), обрабатанную I, нарезают полосками (6,35—12,7 *мм*) и экстрагируют в течение 5 мин. в широкогорлой колбе Эрленмейера, емк. 250 *мл*, 50 *мл* абс. этилового спирта при встряхивании. Экстракт сливают в мерную колбу. Экстракцию абс. этиловым спиртом (50 *мл*) повторяют, экстракт присоединяют к первой порции. От полученного экстракта отбирают кратное кол-во *мл*, которые разбавляют 48 *мл* 80%-ного этилового спирта, прибавляют 8 *мл* 0,1%-ного р-ра 2,6-Д в асб. спирте, 8 *мл* 2%-ного водн. р-ра $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и выдерживают в течение 10—15 мин. Окраску р-ра сравнивают по стандартной шкале (если необходимо, экстракт разбавляется в 2—3 раза абс. сп.). Л. Михеева

2697 К. Технология бумажного производства. **Баранов Н. А., Добровольский Д. С.** Перев. с русс. (Technologie papírenské výroby. Baranov N. A., Dobrovolskij D. S. Z. rus. Praha, SNTL, 1955, 359, [1] s., il. 25, 50 K s) (чеш.)

2698 П. Отбелка целлюлозной массы (Bleaching of cellulose pulps) [Tennants Consolidated, Ltd]. Англ. пат. 736541, 7.09.55

В многоступенчатом процессе отбелки сульфитной целлюлозы (СЦ), состоящем из предварительной частичной отбелки СЦ в водн. среде Cl_2 и последующей отбелки водн. р-ром гипохлорита, предлагается предварительная частичная отбелка в водн. среде ClO_2 и Cl, выполняемая при pH 2,5—2,7 водн. р-ром хлорита Na и Cl_2 при т-ре 20°. После предварительной отбелки СЦ фильтруют, промывают, обрабатывают в водн. суспензии при 60° р-ром NaOH, затем вновь промывают, суспендируют и обрабатывают, напр., гипохлоритом Ca. Ю. Вендельштейн

2699 П. Получение щелочной целлюлозы и производных целлюлозы. **Уилкокс, Даунинг, Друитт** (Production of alkali cellulose and cellulose derivatives made therefrom. Wilcox Merlyn H., Downing John, Drewitt James G. N.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 511305, 22.03.55

Для получения щел. целлюлозы целлюлозные листы измельчают на частицы, величина которых, по меньшей мере, в одном измерении <5 *мм* с насыпным весом 0,23—0,46 *кг/дм*³. Полученный продукт смешивают с твердой каустич. содой в отношении: 8—35 молей каустич. соды на 1 моль целлюлозы. В некоторых случаях описанную обработку проводят в присутствии жидкого монозамещ. эфира гликоля, взятого в кол-ве 5—30% от веса целлюлозы. Ю. Вендельштейн

2700 П. Способ и приспособление для окисления целлюлозы или веществ, ее содержащих, с помощью двуокиси азота. **Паулинг** (Verfahren und Vorrichtung zum Oxydieren von Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen mittels Stickstoffdioxyd. Pauling Harry), Пат. ФРГ 941282, 5.05.56

При окислении целлюлозы (I) или содержащих ее в-в газообразной NO_2 происходит образование HNO_3 из NO_2 и воды, содержащейся в I, вследствие чего наблюдается ороговение окисляемого материала, и NO_2 не проникает равномерно в I. Для устранения этого недостатка, препятствующего технич. осуществлению процесса, предложено окислять I в измельченном виде, поддерживая частицы I в состоянии вихревого движения током NO_2, разб. инертным газом. По окончании окисления полученную оксицеллюлозу (II) обрабатывают тем же способом инертным газом или перегретым водяным паром. В качестве приспособления предложен конич. аппарат, стоящий на острие конуса, в который вмонтирована длинная и узкая решетка с наклонными отверстиями или щелями для впуска NO_2. Пример: 430 *г* в виде хлопьев вносят в конусообразный аппарат и вдувают у острия конуса смесь воздуха с NO_2, содержащую 6,5 об.% последнего в течение 40 мин., причем скорость тока регулируют так, чтобы частицы I находились все время во взвешенном состоянии; в течение следующих 20 мин. увеличивают конц-ию NO_2 до 10,5 об.% и затем повышают ее до 38,5 об. %, пропуская ток смеси еще 2 часа до содержания карбоксильных групп 6%, после чего продувают аппарат и II в течение 30 мин. воздухом, промывают дистилл. водой. II отжимают на нутче и сушат при 50—60°. Полученная II в значительной мере сохраняет структуру исходной I. При увеличении времени обработки 38,5%-ным NO_2 с 2 до 3 час. получают II с содержанием карбоксильных групп 9%, нацело растворяющуюся в 2%-ном р-ре NaOH.

Ю. Вендельштейн

2701 П. Получение простых эфиров целлюлозы. **Уилкокс, Даунинг, Друитт** (Manufacture of cellulose ethers. Wilcox Merlyn H, Downing John, Drewitt James G. N.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 511306, 22.03.55

Целлюлозу обрабатывают едкой щелочью (напр, р-ром NaOH конц-ии ⩾70%), полученную щел. целлюлозу подвергают действию алкилирующего агента (напр., алкилхлоридов, содержащих 1—4 атома С, монохлоруксусной к-ты) в присутствии неполного простого эфира глицерина, 2-метоксиэтанола или простого эфира гликоля, взятых в кол-ве 5—30% от веса целлюлозы. Ю. Вендельштейн

2702 П. Регенерация химических реагентов при получении древесной целлюлозы. **Грей, Кросби, Стейнберг** (Recovery of chemicals in wood pulp preparation. Gray Kennth R., Crosby Hartnell L., Steinberg John C.). Канад. пат. 499736, 2.02.54

Отработанные щелока после варки древесины, содержащие Na и S, сжигают; полученный плав, содержащий Na_2S, растворяют и подвергают ряду карбонизаций (К) под давл. при т-ре>50° газом, содержащим CO_2; после каждой обработки следует перегонка с паром в вакууме. Первую К проводят под давл. 1,4—11,5 абс. *ат* и т-ре 50—150° с последующей отгонкой в вакууме при 12,5—72,5 *мм* рт. ст.; вторую К проводят при давл. 1,1—10,5 абс. *ат* при 50—150° и отгоняют в вакууме с паром как после первой К, причем получают р-р с повышенным содержанием Na-солей угольной к-ты, свободный от сульфидов, и конц. H_2S, который окисляется в SO_2. Из последнего и р-ра соды получают р-р Na_2SO_3, применяемый для приготовления варочного щелока. Отработанные щелока после кислой сульфитной и щел. варки древесины также обрабатывают описанным способом, получая р-р $NaHSO_3$ и SO_2 (с незначительным содержанием восстанавливающих соединений S), применяемый для сульфитной варки древесины. Ю. Вендельштейн

См. также: Строение древесины 1095. Методы опред. фенолов, пасыщ. жирных к-т, серы 1186, 1194, 1274. Терпены (бициклич.), превращение, исследование 1024, 1026—1030. Дегидроабиетиновая к-та 1033—1036. Целлюлоза: получение отбеливающих средств 1409; использование отходов целлюлозного произ-ва 1724, 2613; общие и теоретич. вопр. 483, 1171, 2714; производные, св-ва 556, 1163, 1164, 2272, 2282, 2715. Опред. карбоксильных групп 1165. Общие вопр. бум. произ-ва, нанесение покрытий 1811, 2681

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

2703. От природных текстильных волокон к синтетическим. Валь (Des textiles naturels aux textiles synthétiques. Wahl Henri), Teintex, 1956, **21**, №1, 17, 18, 21, 23, 24, 27, 29, 30, 33, 35, 36 (франц.)

Популярно изложена история текстильных волокон: природных, искусств., синтетич. Очень кратко описаны свойства волокон. Д. Кантер

2704. Проблемы, связанные с производством химических волокон. Кун, Вебер (Probleme auf dem Gebiet der Chemiefasern. Kuhn Hans Heinrich, Weber Kurt), Neue Züricher Ztg. Technik, 1956, №9—12, 25. Jan., Blatt 7 (нем.)

2705. Развитие производства синтетических волокон в США. Уэйдман (Syntetfibrernas utveckling i U. S. A. Weidmann C. J.), Fargeriteknik, 1956, **32**, № 5, 95, 97—102 (швед.)

2706. Химические волокна, их разнообразие и свойства. Кох (Le fibre chimiche, la loro varieta e la loro caratteristiche. Koch P. A.), Riv. tessile, 1954, **9**, № 3, 289—295 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 48992.

2707. Полимераналогичные превращения полиакрилонитрила. Кудрявцев Г. И., Жаркова М. А., Науч. исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, №2, 103—109

Для повышения гидрофильности и накрашиваемости карбоцепных волокон, получаемых на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила, исследовался процесс омыления нитрильных групп (до карбоксильных, амидных и других) в гомог. и гетерог. средах в присутствии кислых и основных катализаторов. Установлены кинетич. ряды по склонности сополимеров к омылению в кислой и щел. средах. Приводятся возможные механизмы омыления нитрильной группы в кислой и щел. средах. З. Зазулина

2708. Промышленное использование лактамов. Керфи (Lactams — some important industrial applications. Curphey E. G.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 12, 48, 50, 52, 54 (англ.)

Различные лактамы (I), получаемые путем бекмановской перегруппировки из соответствующих циклокетоксимов, используются в качестве полупродуктов при синтезе в-в различных классов, а также для произ-ва волокна, смол и пластиков. Не считая волокна из поликапрамида, обладающего высокой устойчивостью к истиранию и хорошей накрашиваемостью, $HN(CH_2)_5CO$ используется для получения гидрофильного сополимера с $H_2N(CH_2)_6NH_2$, $HOOC(CH_2)_4COOH$ и $HOOC(CH_2)_8COOH$, применяемого для изготовления фотографич. эмульсии, получения сополимера (полиэфирамида) с $HOCH_2CH_2OH$ и двухосновной к-той, применяемого для изготовления искусств. кожи и различных покрытий, для получения сополимера с $H_2N(CH_2)_2COOH$, пригодного для формования волокна, для модификации свойств меламино-формальдегидных смол, применяемых в бумажной пром-сти для повышения прочности бумаги в сухом и мокром состояниях, для получения сополимеров, растворимых в спирте и используемых для отделки текстильных изделий. Бифункциональные I, напр. N,N′-терефталил-*бис*-капролактам, применяются для повышения мол. веса полиэфиров, полиамидов, полиэфирамидов; применение три- и более функциональных I приводит к образованию сетчатой структуры этих полимеров. I применяются в качестве пластификаторов для синтетич. полимеров; пластифицирующий эффект I зависит от числа CH_2-групп. В статье обсуждаются преимущества и недостатки различных активаторов процесса полимеризации $HN(CH_2)_5CO$ (H_2O, HCOOH, спирты, амины, LiCl, гидроокиси Ti, Zr, Th, Ce и др.). Ю. Васильев

2709. Повышение гигроскопичности полиамидных волокон. Хаит Э. В., Корецкая А. И., Научн.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 138—145

Исследования по повышению гигроскопичности полиамидного волокна капрон проводились в 2 направлениях: 1) получение N-алкоксиметилпроизводных поликапролактама с различной степенью замещения амидогрупп, 2) поверхностная обработка волокна и изделий из него различными в-вами, обладающими повышенной гигроскопичностью. Получены N-метоксиметилпроизводные поликапролактама с высокой степенью замещения (65%), обладающие равновесной гигроскопичностью вдвое большей, чем исходный капрон. Однако такой полиамид имеет низкую т-ру размягчения (40—45°) и обладает каучукоподобными свойствами. Поверхностная обработка проводилась водн. р-рами поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, р-рами в-в, имеющих строение, подобное молекуле полиамида (спирторастворимые сополимеры соли АГ и ε-капролактама, N-метоксиметилполиамиды, казеин) и р-рами, вызывающими набухание (водно-фенольные р-ры). Приводятся данные по влиянию обработки капронового волокна различными в-вами на кинетику влагопоглощения. З. Зазулина

2710. О свойствах волокон из модифицированных ароматических полиэфиров. Часть I, II. Гриль, Хофмейстер (Über die Fasereigenschaften modifizierter aromatischer Polyester. Teil I. II. Griehl Wolfgang, Hoffmeister Roman), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 11, 504—508; № 12, 554—562 (нем.; рез. англ., русс.)

I. Для повышения качества волокна, получаемого на основе полиэтилентерефталата (повышение термостабильности расплава, снижение хрупкости невытянутого волокна, повышение устойчивости к многократным деформациям, повышение гигроскопичности), были проведены исследования по получению модифицированных полиэфиров. Модификация приводит к снижению кристалличности полимера, улучшению указанных выше свойств, при одновременном снижении, напр. прочности волокна, т-ры плавления полимера, обусловленных высокой кристалличностью немодифицированного полимера. Модификация проводилась в 2-направлениях: получение смешанных полиэфиров посредством соликонденсации с модифицирующими компонентами (напр., бутандиолом (1, 4), пропандиолом (1, 2) и себациновой к-той) и получение полиэфирных смесей или блокполимеров (напр., из блоков полиэтилентерефталата и полиэтиленоксида). Показано, что применение себациновой к-ты приводит к значительному повышению скорости поликонденсации и получению полимеров с высокой термостабильностью.

II. С повышением содержания модифицирующего реагента наблюдается снижение т-ры плавления и замерзания полимера. Наибольшее снижение $t_{пл}$ наблюдается в случае применения себациновой к-ты, $t_{зам}$ — в случае соликонденсации с себациновой к-той и получения блокполимеров с полиэтиленоксидом; в последнем случае $t_{пл}$ практически не изменяется. Рентгенографич. исследования во всех случаях показали снижение кристалличности полимеров. Из указанных выше модифицированных полиэфиров получены волокна и исследованы их свойства. Показано, что повышение содержания бутандиола (1,4) до 50% приводит к снижению прочности волокна в ∼ 2 раза, при дальнейшем увеличении содержания бутандиола сни-

жение прочности несколько меньше. Введение небольших кол-в (до 10%) бутандиола или себациновой к-ты не влияет на прочность волокна, пропандиол и полиэтиленоксид — снижают прочность волокна на 20—30%. Все модифицированные полиэфиры обладают более высокой устойчивостью к действию многократных деформаций (особенно содержащие полиэтиленоксид и полиэтиленсебацат), пониженной светостойкостью (особенно содержащие полиэтиленоксид и полипропилентерефталат) и повышенной накрашиваемостью. Библ. 22 назв. З. Зазулина

2711. Полимеры с волокнообразующими свойствами, полученные на основе гидразина. Части I, II, III. Монкрифф (Fibre-forming polymers from hydrazine I, II, III. Moncrieff R. W.), Text. Manufactures, 1953, **79**, № 947, 559—562, 564; № 948, 635—638, 642; 1954, **80**, № 949, 33—36—39 (англ.)

I. Путем поликонденсации органич. к-т или их ангидридов с гидратом гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$ или дигидразидов к-т могут быть получены полимеры, пригодные для формования волокна. При нагревании дигидразида себациновой к-ты вместо ожидаемого полигидразида, имеющего строение $H[NHNHCO(CH_2)_8CO]_nNHNH_2$, образуется полиамино-1, 3, 4-триазол $[-(CH_2)_8-\underset{\underset{N}{\|}}{C}N(NH_2)\underset{\underset{N}{\|}}{C}-]_n$.

Формование волокна из полиаминотриазолов (I) может быть осуществлено из расплава и из р-ров в *м*-крезоле или 99%-ной CH_3COOH по сухому или мокрому способам. Сформованное волокно подвергается вытягиванию и может быть приведено в неплавкое и нерастворимое состояние обработкой р-ром CH_2O. Ю. Васильев

II. Мол. вес. получаемых **I** может быть увеличен дополнительным нагреванием их в токе инертного газа. **I** более устойчивы к действию пара, чем полиамиды. Так же как и полиамиды, **I** могут быть стабилизированы блокированием конечных групп. **I** растворим в смеси метанола с хлороформом (4 : 1) или метиленхлоридом, толуолом или нитрометаном, а также в 3-хлор-1-пропаноле, этиленхлоргидрине, бензиловом спирте и в циангидринах (напр., ацетальдегидциангидрине).

III. **I** могут быть получены с различной т-рой плавления, обычно т. пл. 250—320°. Схема получения этих полимеров: 1 моль дикарбоновой к-ты + 2 моля гидразина → дигидразид дикарбоновой к-ты → полиаминотриазол. Описываются методы модификации свойств **I**: в частности, повышение растворимости и понижение т-ры плавления путем совместной поликонденсации с аминами. Смесь **I** с ацетилцеллюлозой окрашивается кислотными красителями. Продукт совместной поликонденсации **I** и полиамидов типа найлон пригодны для получения волокон. Модифицированные полигидразиды могут быть получены при поликонденсации дигидразида двухосновной к-ты (напр., адипиновой) совместно с другими дикарбоновыми к-тами (напр. терефталевой, азелаиновой, щавелевой). Библ. 38 назв. З. Роговин

2712. Новые полимеры — полиаминотриазолы. Фишер (New condensation polymers. The poly (aminotriazoles). Fisher J. W.), Fibres, 1954, **15**, №11, 365—368 (англ.)

Политриазолы (I) получают поликонденсацией дигидразидов двухосновных органич. к-т по следующей схеме:

$$n\,(CH_2)_m\begin{matrix}\diagup CONHNH_2\\ \diagdown CONHNH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}NH_2NHCO\\ NH_2NHCO(CH_2)_m\end{matrix}\left[\begin{matrix}(CH_2)_m & C{=}N\\ NH_2N & |\\ & C{=}N\end{matrix}\right]_{n-1} + 2(n-1)H_2O$$

В качестве стабилизатора для регулирования мол. веса **I** при поликонденсации используется CH_3CONH_2. Т-ра плавления **I** зависит от числа метиленовых групп в элементарном звене. Полиоктаметиленаминотриазол, получаемый на основе себациновой к-ты, имеет т. пл. 255—260°, растворим в муравьиной и конц. серной к-тах, фенолах, хлоргидринах этилена и глицерина и циангидринах этилена и ацетона и в горячих многоатомных спиртах ди- и триэтаноламинах. Волокно, сформованное из расплава этого полимера и подвергнутое холодной вытяжке, имеет прочность 4,2 *г/денье* при удлинении 20% и начальный модуль 63 *г/денье* и хорошо окрашивается кислотными красителями, а также дисперсионными красителями, применяемыми для ацетатного шелка. Для получения **I** могут быть использованы и другие двухосновные к-ты — адипиновая, пимелиновая, субериновая, азелаиновая, а также к-ты общей ф-лы $[HOOC(CH_2)_n]_2S$ и $[HOOC(CH_2)_n]_2SO_2$. Приводятся методики получения **I** из себациновой к-ты и гидразингидрата и из дигидразида себациновой к-ты, условия формования и вытягивания волокна из получаемого полиаминотриазола, а также т-ра плавления различных **I**. Ю. Васильев

2713. Изменение структуры целлюлозы в процессе получения искусственного волокна. Чентола (Trasformazione della struttura della cellulosa durante la fabbricazione delle fibre artificiali. Centola Germano), Tinctoria, 1955, **52**, № 5, 179—186 (итал.)

Характерные различия между натуральным и искусств. волокном объясняются не только уменьшением мол. веса целлюлозы, но и изменением степени кристалличности в процессе ее обработки. Как показали рентгенографич. исследования, при растворении целлюлозные волокна распадаются на пластинки, которые затем распадаются до отдельных макромолекул. В разб. р-ре макромолекулы могут свободно передвигаться, теряя свою прямолинейность и перепутываясь между собою, но в конц. р-рах, где свобода движения молекул ограничена, могут присутствовать даже нераспавшиеся пластинки, и структура исходной целлюлозы сохраняется до некоторой степени в искусств. волокне. Если бы целлюлоза переходила в р-р только в виде пластинок, вискозное волокно по своим свойствам значительно приблизилось бы к натуральному. Сохранение структурных единиц исходной целлюлозы в насыщ. р-ре ксантогената целлюлозы зависит не только от способа получения последнего, но и от структуры исходной целлюлозы, т. е. от типа древесины. Библ. 19 назв. З. Бобырь

2714. Влияние химического строения органического основания на растворимость целлюлозы. Стрепихеев А. А., Могилевский Е. М., Николаева Н. С., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 25—29.

Исследовалось влияние хим. строения органич. основания на его способность растворять целлюлозу (I). Для растворения **I** применялись водн. р-ры 5 органич. гидроокисей: $(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NOH$; $(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$; $(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$; $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NOH$; $(CH_3)_3(C_6H_5)NOH$ с конц-ией 30—50%. Исследовалась растворимость **I** с различной реакционной способностью и степенью полимеризации. Показано, что **I** растворяется полностью только в гидроокисях с бензильными радикалами и с относительно высоким мол. весом, напр. в гидроокисях диметилфенилбензиламмония и триэтилбензиламмония. Для получения фильтруемых р-ров **I** в органич. гидроокисях необходимо применять **I** с высокой реакционной способностью и водн. р-ры гидроокисей определенной концентрации. З. Зазулина

2715. Исследование процесса ацетилирования целлюлозы парами уксусного ангидрида. III. Адсорбция хлористого цинка целлюлозой в уксуснокислых растворах. Кидо, Судзуки, Кадоя. IV. Деструкция целлюлозы в уксуснокислых растворах хлористого цинка. Кидо, Судзуки, Ямада (氣相法による酢酸纖維素の製造研究. 第3報. 鹽化亞鉛—酢酸溶液中の纖維素による鹽化亞鉛の吸着. 木戸猪一郎, 鈴木公宏, 角矢晃一. 第4報. 鹽化亞鉛——酢酸溶液中における纖維素の重合度變化. 木戸猪一郎, 鈴木公宏,山田太郎), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan 1955, **11**, № 5—8, 9—11 (япон.; рез. англ.)

III. При обработке целлюлозы р-ром $ZnCl_2$ (I) в уксусной к-те (II) адсорбция I целлюлозой при определенной т-ре подчиняется изотерме Фрейндлиха. При повышении т-ры кол-во I, адсорбированного целлюлозой, уменьшается. Адсорбция объясняется большим сродством I к целлюлозе, чем к II. При увеличении содержания в II воды или уксусного ангидрида кол-во адсорбированного целлюлозой I сильно снижается, что объясняется большим сродством I к воде или к уксусному ангидриду, чем к целлюлозе. Из вышеизложенного можно заключить, что в ацетилирующей смеси II является не только р-рителем, но и способствует адсорбции катализатора целлюлозой, ускоряет проникновение ацетилирующей смеси внутрь целлюлозного волокна и способствует равномерному ацетилированию.

IV. Деструкция целлюлозы в уксуснокислых р-рах протекает более интенсивно при увеличении конц-ии I и повышении т-ры. При увеличении содержания воды в II деструкция целлюлозы уменьшается, что объясняется, по-видимому, уменьшением адсорбции I целлюлозой. При добавлении к II уксусного ангидрида одновременно протекает и деструкция и ацетилирование, причем эти р-ции наиболее интенсивно протекают при конц-ии уксусного ангидрида, равной 60%, что объясняется, по-видимому, с одной стороны, повышением конц-ии уксусного ангидрида и, с другой стороны, уменьшением адсорбции I целлюлозой в этих условиях. Часть II см. РЖХим, 1955, 10668. Ю. Васильев

2716. Изучение волокна из сополимера акрилонитрила и винилацетата. IV. Обработка волокна щелочами. V. Волокна из частично омыленных продуктов. Окамура, Ямасита (酢酸ビニルとアクリルニトリルとの共重合物纖維に關する研究. 第4報. 共重合物纖維の後處理. 第5報. 部分鹼化物の纖維. 岡村誠三, 山下隆男), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 9, 448—452, 452—454 (япон.; рез. англ.)

IV. О сополимеризации $CH_2{=}CHCN$ и $CH_2{=}CHOCOCH_3$ см. J. Soc. text. and Celluloze Ind., 1951, **6**, 202—205, 501—504; об условиях формования волокна — ibid, 1951, **6**, 505—508. Механич. свойства (прочность и удлинение) волокна из сополимера акрилонитрила и винилацетата изменяются при вытягивании волокна в горячей воде, однако при этом устраняется основной недостаток волокна — низкая термостойкость. Т-ра размягчения волокна может быть повышена путем обработки его р-ром щелочи в CH_3OH.

V. Сополимер, содержащий ~30—50 мол.% винилацетата и 50—70% акрилонитрила был частично омылен до приблизительно 20—70% винилацетата и 3—30% алкилонитрила в H_2SO_4—ацетон-метаноловом р-ре. Продукты растворимы в ацетоне и прядутся в водн. ванну. При вытягивании на 3000% в воде при т-ре 60—70° были получены волокна с прочностью 2—3 *г/денье* и удлинением 30—40%. Часть III см. РЖХим., 1955, 31533. Ю. Васильев

2717. Получение, свойства и применение химических волокон на основе поливинилхлорида. PeCe, PeCeU, **ровиль.**— (Entstehung, Eigenshaften und Einsatzgebiete der Chemiesfasern auf Polyvinylchloridbasis. PeCe, PeCeU und Rhovyl.—), IVC Reihe, 1956, № 16 (нем.)

Волокно ровиль получается из поливинилхлорида, растворенного в смеси CS_2 с $(CH_3)_2CO$. Прядение 20—30%-ного р-ра производится по сухому способу в шахтах в токе нагретого воздуха со скоростью 100—200 *м/мин*. Затем следует 4—5-кратная вытяжка и отделка антистатич. в-вами. Волокно ровиль может быть использовано для различных технич. целей и для произ-ва бельевых и трикотажных изделий. Это волокно не гниет, не горит, не набухает в воде, светостойко, имеет хорошие теплоизоляционные свойства. Оно особенно пригодно для произ-ва ковров, мебельных тканей, театральных занавесей и т. п. А. Пакшвер

2718. Исследования в области формования волокна совиден. Груздев В. А., Жучкова Н. Г., Клименков В. С., Котина В. Е., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 115—119

Формование волокна совиден (из сополимера $CH_2{=}{=}CHCl$ и $CH_2{=}CCl_2$) может быть осуществлено только из вязкотекучего состояния при повышенных т-рах, поэтому повышение термостабильности сополимера имеет большое значение. Интенсивное разложение сополимера наблюдается обычно при т-рах, близких к т-рам размягчения. Снизить т-ры размягчения смолы и повысить ее термостойкость можно введением пластификаторов, стабилизаторов и ингибиторов. Исследовался режим формования волокна совиден различного хим. состава методом литья под давлением на машино-шнекового типа. Для получения волокна с удовлетворительными физ.-мех. показателями необходимо, чтобы уд. вязкость 0,5%-ного р-ра сополимера в циклогексаноне была ⩾0,25. Прочность волокна снижается, пропорционально кол-ву введенного в сополимер пластификатора. Приводятся данные по изучению свойств волокна совиден. З. Зазулина

2719. Производство полиэфирного волокна терилен.— (The chemistry of the «terylene» process.—), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 12, 35—38 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса получения полимера, формования, вытяжки и последующих обработок волокна, контроля произ-ва и готовой продукции на з-де териленового волокна в Канаде. Для формования волокна получают смолу терилен, имеющую мол. в. 10 000—20 000. Ю. Васильев

2720. Метод определения влаги в полиамидной смоле капрон. Корецкая А. И., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 134—138

Для определения влажности смолы капрон рекомендуется метод йодометрич. титрования, дающий возможность быстро проводить определение минимальных кол-в влаги в смоле с точностью до тысячных долей процента. Определение может быть проведено в присутствии лактама. Приводится методика проведения эксперимента. З. Зазулина

2721. Вискозное волокно в крашении. Верунг (Viskoserayon in der Färberei. Wehrung A.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 8, 428—432 (нем.)

Обзор методов, позволяющих получить вискозное волокно большой однородности, необходимой для его равномерного прокрашивания. Упомянуты патенты, в которых рекомендуется нагревать волокна в атмосфере влажного воздуха или пара в целях снижения их гигроскопичности. В. Штуцер

2722. О применении хлопковой целлюлозы в вискозном производстве. Киселева В. П., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 16—20

Реакционная способность хлопковой целлюлозы к вискозообразованию значительно ниже, чем у сульфитной целлюлозы, что объясняется структурными особенностями и большей длиной хлопкового волокна. Низкая реакционноспособность отражается на фильтруемости вискозных р-ров, получаемых из хлопковой целлюлозы. Из существующих образцов для вискозного произ-ва наиболее приемлемой является хлопковая целлюлоза, полученная из коротковолокнистого хлопкового пуха путем глубокого бучения и мягкой отбелки. Ввиду сравнительно высокой стоимости хлопковой целлюлозы в настоящее время наиболее целесообразно перерабатывать ее в смеси в сульфитной. Добавка 25—50% хлопковой целлюлозы к сульфитной улучшает качество готового волокна, не вызывая значительных затруднений при фильтрации вискозных р-ров. З. Зазулина

2723. **Непрерывная мерсеризация целлюлозы в массе и работа нового аппарата «суспензионной» мерсеризации. Тенгквист** (Die kontinuierliche Maischalkalisierung mit besonderer Berücksichtigung des Slurryapparates auf den USA und des Einflusses des Nullfasergehaltes auf dessen Arbeitsweise. Tengquist Ebbe), Das Papier, 1954, **8**, № 21/22, 479—481 (нем.; рез. англ., франц.)

На опытной установке, состоящей из бачка для мерсеризации массы во взвешенном состоянии при перемешивании и подогревании, циркуляционного насоса, вакуум-фильтра для отсоса избытка щелочи и разрыхлителя, были испытаны различные типы древесных целлюлоз (I). Определялись производительность установки в *т/сутки* мерсеризованной I и содержание коротких волокон (мелочи) в I, т. е. потеря I при ее переработке. Оказалось, что производительность установки растет с уменьшением содержания мелочи в I. Одновременно уменьшается давление, необходимое для отделения щелочи от мерсеризованной I на вакуум-фильтре. Так, напр., при работе на I, имеющей 18,4% коротких волокон, проходящих через сито № 100, производительность установки равна 16 *т/сутки* при рабочем давлении на фильтре 0,9 *кг/см*². I, содержащая 10,1% волоконец, проходящих через то же сито в тех же условиях, перерабатывается с производительностью 20—21 *т/сутки* при давлении на фильтре только 0,3 *кг/см*². А. Пакшвер

2724. **Влияние степени этерификации ксантогената целлюлозы на структурирование вискозных растворов. Михайлов Н. В., Завьялова Н. Н.**, Науч. исслед. тр. Всес. н-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 30—35

Исследовалось влияние степени этерификации ксантогената целлюлозы (γ_{CS_2}) на кол-во щелочи, связанной со свободными гидроксильными группами ксантогената (γ_{NaOH}), и вязкость вискозного р-ра. γ_{CS_2} и γ_{NaOH} определялись с помощью потенциометрич. титрования вискозного р-ра $AgNO_3$. Общая η определялась по падению шарика, структурная — по истечению в вискозиметре Оствальда. Установлено, что общая вязкость вискозного р-ра в зависимости от кол-ва CS_2, взятого при ксантогенировании, проходит через минимум, а суммарная γ_{CS_2+NaOH} и γ_{NaOH} — через максимум. Миним. η соответствует $\gamma_{CS_2} \sim 50—60$. Высказано предположение, что причиной повышения γ_{NaOH} при повышении γ_{CS_2} является увеличение расстояния между молекулами ксантогената с ростом γ_{CS_2}; причиной понижения γ_{NaOH} при дальнейшем увеличении γ_{CS_2} ($>50—60$) является повышение содержания электролитов в вискозном р-ре. З. Зазулина

2725. **Вискоза. II. Изменение кристаллических областей целлюлозы в зависимости от условий ксантогенирования. Курияма, Михара, Фуками** (ビスコースに關する研究. 第 2 報. 種々の硫化條件による纖維素の結晶部分の變化について. 栗山捨三, 三原啓介, 深見清), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 455—457 (япон.)

Часть I см. РЖХим, 1955, 47766.

2726. **Влияние поверхностноактивных веществ при получении вискозного раствора и формовании из них волокна (II). Элед, Гётце, Раух** (Untersuchungen über die Wirkung grenzflächenaktiver Verbindungen bei der Herstellung und Verspinnung von Viskose (II). Elöd E., Götze K., Rauch H.), Reyon, Zellwolle und Chemiefasern, 1955, № 9, 626—628, 630—631 (нем.)

Изучено влияние семи групп поверхностноактивных в-в на мерсеризацию целлюлозы, растворение ксантогената, фильтруемость и прозрачность вискозы: 1) низкосульфированные масла, 2) Na-соли высокосульфированных жирных к-т, 3) то же с добавкой р-рителей, 4) алкилированные и оксиэтилированные четвертичные аммониевые соли, 5) оксиэтилированные жирные амины, 6) алкилированные и оксиэтилированные соли аминов и сульфированных жирных к-т, 7) оксиэтилированные жирные спирты. При добавке этих в-в к вискозе во всех случаях повышается ее прозрачность, так как исчезают гелеобразные частицы и волоконца, придающие вискозе мутность. По эффективности действия отдельных в-в на прозрачность вискозы они могут быть расположены в ряд (по уменьшению прозрачности): 3—2—6—7—5—1—4 (при конц-ии 1—2 *г/л*). Внесение поверхностноактивных в-в в мерсеризационную щелочь приводит иногда к ухудшению, а иногда — к улучшению фильтруемости. В-ва типа 2—3—4—6 улучшают фильтруемость вискозы, а в-ва типа 1—5—7 ее ухудшают. При добавлении в процессе растворения ксантогената эти в-ва почти не влияют на фильтруемость. То же самое относится к добавке тех же в-в к готовой вискозе. Оптимальное кол-во добавляемого поверхностноактивного в-ва равно 0,25 *г/л*. Увеличение этого кол-ва часто приводит к ухудшению фильтруемости. Часть I см. РЖХим, 1956, 45174. А. Пакшвер

2727. **Исследование свойств вискозных растворов, полученных из ксантогената целлюлозы пониженной степени этерификации, и процесса формования волокна из этих растворов. Роговин З. А., Шулятикова Н. В., Городецкая Л. А.**, Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, №2, 35—43

Исследовались условия получения прядильных вискозных р-ров из ксантогенатов целлюлозы пониженной степени этерификации, полученных при расходе CS_2 25% от веса α-целлюлозы, и процесс формования волокна из этих р-ров. Хорошо фильтрующиеся вискозные р-ры ксантогената целлюлозы с пониженной γ получаются при снижении т-ры растворения от 0 до—4°. Показана специфичность поведения этих р-ров в процессе созревания: в начальный период созревания происходит «омолаживание» вискозного р-ра, и зрелость р-ра не только не повышается, но даже несколько снижается. Приводится объяснение указанного факта. Разработан состав прядильной ванны для формования волокна по однованному способу из р-ров ксантогената целлюлозы пониженной γ. При формовании волокна в прядильной ванне, содержащей H_2SO_4 90—105 *г/л*, Na_2SO_4 260—270 *г/л* и $ZnSO_4$ 35—45 *г/л*, при 45° из р-ров ксантогената целлюлозы пониженной степени этерификации было получено волокно с нормальными механич. показателями. З. Зазулина

2728. Отбелка вискозного шелка перекисью водорода. **Архангельский Д. Н., Лев Е. М., Калмыкова Л. В.** Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 76—83

Исследовалась возможность применения H_2O_2 для отбелки вискозного шелка. Предложен технологич. режим отбелки вискозного шелка в куличах с одновременной обработкой шелка авиважем. Рекомендуется следующий режим проведения процесса отбелки: шелк, отмытый от к-ты, обрабатывают при 60° в течение 30—50 мин. р-ром авироля (0,5—1 *г/л*), в который введены H_2O_2 (0,7—1 *г/л*) и стабилизатор $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (0,005 *г/л*). Для создания необходимого pH среды (8—9) в ванну вводится NH_3 (0,05 *г/л*), приготовленный на умягченной воде с содержанием Fe∼0,001 *г/л*. Р-р является достаточно стабильным. Предложенный режим отбелки дает удовлетворительную степень белизны шелка и не ухудшает его сериметрич. показателей и оттеночности. Наличие в ванне Fe приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы шелка на ∼20% и к снижению стабильности р-ров H_2O_2.

З. Зазулина

2729. Крашение волокон в мотках. **Диркес** (Die Stranggarn-Färberei. **Dierkes G.**), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, №4, 225—229 (нем.)

Описание оборудования, в том числе некоторых новых машин фирмы «Gerber — Wansleben», для крашения волокон в мотках. Красильные барки для крашения вручную изготовлены из нержавеющей стали, приведено описание различных типов машин. Приведены фотографии машин.

В. Штуцер

2730. Получение водонепроницаемой вискозной пленки. **Константинова О. И., Шаркова Н. И., Конькова З. С.** Науч.-исслед. тр. Всес. н-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 90—92

Исследовался процесс лакировки целлофана синтетич. полимерами. Получен целлофан, обладающий высокой водоустойчивостью с незначительной потерей прочности в мокром состоянии. Рекомендуется применять для лакировки целлофана лаки, представляющие собой р-ры смол СВХ-60 или смеси смол СВХ-60 и СВХ-40 в органич. р-рителях.

З. Зазулина

2731. Изучение процесса регенерации сероуглерода активированным углем. **Кипершлак З. Ф., Барочина Б. Я., Артамасова Н. П.,** Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 93—98

В опытном масштабе освоен метод регенерации CS_2 с центрифугальных прядильных машин сорбцией его активированным углем из паро-воздушных смесей с конц-ией $CS_2 \geqslant 3$ *г/м³*. Применяемая паро-воздушная смесь наряду с CS_2 содержит H_2S, мелкие брызги осадительной ванны и водяные пары в кол-ве, близком к насыщению, поэтому до сорбции паро-воздушная смесь подвергается очистке от паров H_2S слабым р-ром NaOH и, кроме того, путем контакта ее с водой при 8—10° происходит охлаждение смеси и снижение ее влагосодержания. Адсорбция производится на угле типа АР-3. Десорбция производится водяным паром с p=1,1 *ата*, при 102—103°. Перед десорбцией адсорбер продувают азотом. Приводится технологич. схема регенарации CS_2. Разработанный метод дает возможность при центрифугальном прядении шелка регенерировать не менее 35% CS_2 от заданного при ксантогенировании. Регенерированный CS_2 удовлетворяет требования ГОСТ №1541—42 и в дистилляции не нуждается.

З. Зазулина

2732. Определение серы в вискозном волокне. **Хургина Р. А., Николаева С. С.,** Текстильная пром-сть, 1956, № 1, 31—32

Для определения свободной S в вискозном волокне использован объемный метод, широко применяемый в резиновой пром-сти и в с. х. при анализе почв, основанный на р-ции взаимодействия S с р-ром Na_2SO_3. Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с ранее применяемым: может применяться для волокна, окрашенного сернистыми красителями; прост и дает возможность получить результаты анализа через час (вместо 24 час. при весовом анализе). Приводится подробная методика определения.

З. Зазулина

2733. Новое полиакриловое волокно. Верел. — (New acrylic fiber available to mills for evaluation.—), Text. Inds., 1956, **120**, № 5, 136 (англ.)

Краткое описание физ.-мех. и хим. свойств нового модифицированного полиакрилового волокна Верел фирмы Tennessee Eastman Co. Приводятся составы смесок волокна Верел с хлопком, шерстью и вискозным волокном, а также изделий из этих смесок.

А. Пакшвер

2734. Полиэфирные, виниловые, акриловые и другие волокна. **Сатта** (Fibre poliesteri, viniliche, acriliche ed altre. **Satta Vittorio**), Laniera, 1955, **69**, № 3, 215—217, 219, 221, 223, 225 (итал.)

Кратко описаны следующие виды синтетич. волокон: найлон-66 (перлон-Т), найлон-6 (перлон-L, энкалон, грилон, лилион), найлон-11 (рильсан) и другие типы полиамидных волокон; полиэфирные волокна (дакрон, терилен, вулколан), полиэтиленовые, виниловые (PeCe, ровиль, термовиль, винион, мовиль, винилон, саран), полиакрилонитриловые (орлон, редон, долан), полиуретановые, полистирольные, политетрафторэтиленовые волокна и т. д., их состав, строение, свойства.

З. Бобырь

2735. Изучение механизма набухания капронового волокна в пластифицирующих веществах. **Михайлов Н. В., Орлова А. В.,** Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 126—128

Методом микроскопии изучалась кинетика набухания вытянутого и невытянутого волокна капрон, под действием пластификаторов (1—20%-ной H_2SO_4, гуанидина, мочевины, капролактама, ацетамида, тетрахлорэтана, бензола и воды), вызывающих набухание волокна. Разработан метод одновременного определения продольного и поперечного набухания волокна в одном поле зрения микроскопа. Выявлено различие в оптич. анизотропии вытянутого и невытянутого волокна. В то время как невытянутое волокно набухает в продольном направлении, не изменяя поперечных размеров, вытянутое волокно сокращается по длине и в некоторых пластификаторах увеличивает поперечные размеры. Показано, что набухание капронового волокна в большинстве случаев является анизотропным в продольном и поперечном направлениях, что может представлять существенный интерес при разработке методов получения извитого волокна за счет изменения молекулярной структуры полиамида.

З. Зазулина

2736. Фотохимический распад полиамидных волокон. **Швеммер** (Über den photochemischen Abbau von Polyamidfasern. **Schwemmer Martin**), Textil-Rundschau, 1956, **11**, №1, 1—15 (нем.)

Механизм фотохим. распада полиамидных волокон изучался на примере моноволокон из найлона 66,6 и 610, которые были подробно охарактеризованы методом хроматографии на бумаге, т-рой плавления, содержанием азота, определением вязкости, концевых NH_2 и COOH-групп и т. д. Описана аппаратура для облучения волокон УФ-светом. Библ. 12 назв.

А. Волохина

2737. Физиологическое действие полиамидных волокон. **Мехельс** (Über physiologische Eigen-

schaften von Polyamidfasern. Mecheels Otto), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 12, 1259—1266 (нем.)

Поставлены опыты по разведению различных культур кожных и других бактерий на полиамидных тканях, чулках и волокнах. Показано, что полиамидные волокна и изделия из них не подвергаются действию бактерий и микроорганизмов, но из-за плохой передачи влаги под слоем ткани или другого изделия на поверхности кожи образуется зона повышенной влажности, способствующая развитию бактерий, вследствие чего могут появиться накожные болезни. Сама полиамидная ткань, а также выкраски по этой ткани не вызывают раздражения человеческой кожи. Полиамидные волокна легко растворяют жиры, в том числе и жиры накожного слоя, которые являются питательной средой для бактерий. При правильно проведенной стирке полиамидных волокон и изделий из них в нагретой воде жиры удаляются и прекращается рост бактерий. Изделия из полиамидных волокон после стирки столь же хорошо сопротивляются действию и росту бактерий, как новые. Низкая влагопроницаемость полиамидных волокон и изделий является недостатком, но может быть в известной степени устранена созданием правильных переплетений или трикотажной вязки. См. РЖХим, 1956, 52817. А. Пакшвер

2738. Изучение структурных особенностей полиакрилонитрила в зависимости от способов его формования. Михайлов Н. В., Горбачева В. О., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 99—102

Полиакрилонитрильное волокно (нитрон) и пленки, полученные различными способами, исследовались параллельно рентгенографич. и термографич. методами для выяснения структурных превращений и фазового состояния полимера в твердом виде. Сопоставление полученных результатов указывает на то, что равновесным состоянием полиакрилонитрила является аморфное. З. Зазулина

2739. Изучение внутренней структуры и прядильных свойств вискозного штапельного волокна. Эйгес Е. Г., Науч.- исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та хлопчатобум. пром-сти, М., Гизлегпром, 1955, 3—21

С целью уточнения требований, предъявляемых к пром-сти искусств. волокна, была исследована зависимость прядильных и эксплуатационных свойств различных видов тонковолокнистого вискозного штапельного волокна от его внутренней структуры и релаксационных свойств. Определялись: ориентация макромолекул разных видов вискозного штапельного волокна до и после усадки (рентгенографически); интерференционная окраска волокна по макрослоям в зависимости от неоднородности ориентации макромолекул (в поляризованном свете); неоднородность окрашивания волокна на срезах в зависимости от неоднородности структуры; ИК-спектры поглощения для изучения межмолекулярных связей, гидратцеллюлозных волокон до и после обработки формальдегидными смолами; релаксационные свойства волокна различных видов по переходам технологич. процесса; изменение прочности и удлинения волокна в прядении, в суровой ткани, после отделки ее и в процессе эксплуатации. На основании большого эксперим. материала выдвинут ряд требований к вискозному штапельному волокну различных номеров. Библ. 12 назв. З. Зазулина

2740 К. Синтетические волокна. Хаузен (Synthetische Fasern. Hausen Josef. Murnau — München — Innsbruck — Olten, Lux, 1955, 73 S., ill., 1 DM) (нем.)

2741 Д. Щелочная обработка и промывка синтетических волокон. Диренфурт (Alkali- und Waschbehandlungen an synthetischen Fasern. Dyhrenfurth Eberhart. Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1955, 40 S. ill.), Schweiz. Buch., 1955, B55, №6, 275 (нем.)

2742 П. Способы получения продуктов взаимодействия ε-капролактама и азотсодержащих соединений. Кропа, Падбери (Reaction products of epsilon-caprolactam and a nitrogenous compound and methods of preparing the same. Kropa Edward L., Padbury John J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511995, 19.04.55

Способ получения линейного полимера с мол. в. 2000 и характеристической вязкостью $\leqslant 0{,}35$ взаимодействием ε-капролактама (I) с в-вом (II) общей ф-лы HNR_2, где R—H, алкил- или монооксиалкил, при т-ре $\geqslant 110°$ (напр., при т-ре 125—250°) и не выше т-ры разложения продуктов р-ции, при соотношении I к II от 1 : 1 до 1 : 20 молей. Образуется линейный полимер общей ф-лы: $NH_2(CH_2)_5CO[NH(CH_2)_5CO]_nNH(CH_2)_5CON(R)_2$, где *n* изменяется от 0 до 16. А. Волохина

2743 П. Получение нитей из сополимеров, окрашиваемых кислотными красителями. Крейг (Perfectionnements relatifs aux compositions formant des fibres présentant une affinité tinctoriale. Craig A. B.) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1038566, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4971 (нем.)]

Для формования волокна применяется смесь полимеров, состоящая из 60—98% сополимера, содержащего $\geqslant 75\%$ акрилонитрила и из 2—40% сополимера, содержащего 30—70% акрилонитрила и 70—30% соединения ряда винилпиридина. Полученная смесь обрабатывается эфиром О-содержащей к-ты, производной H_2SO_4, H_2SO_3, толуолсульфоновой или бензолсульфоновой к-т. Так, напр., готовят смесь 637,5 *г* N,N-диметилацетамида, 7,9 *г* метилового эфира толуолсульфоновой к-ты 103,5 *г* тонкоразмолотого сополимера из 95% акрилонитрила и 5% винилацетата и 9 *г* тонкоразмолотого сополимера 50% акрилонитрила и 50% винилпиридина. Смесь нагревается 1 час. при 80° и затем 12 час. при 65°. Полученный прядильный р-р выпрядается в ванну, состоящую из 60 ч. N,N-диметилацетамида и 40 ч. воды. При этом нить вытягивается на 600%. После промывки и сушки нить хорошо окрашивается в красильной ванне, содержащей на 1 *мл* 2%-ного водн. р-ра красителя Шарлах для шерсти G супра 5 *мл* 30%-ной H_2SO_4 и 40 *мл* воды (из расчета на 1 *г* волокна). Краситель выбирается волокном полностью. А. Пакшвер

2744 П. Способ прядения волокон из растворов полимеров или сополимеров акрилонитрила (Process of spinning filaments from solutions of polyacrylonitrile or copolymers of acrylonitrile) [Vereinigte Glanzstoff-fabriken A.-G.]. Англ. пат. 719760, 8.12.54

Прядение волокон из полимеров или сополимеров акрилонитрила включает приготовление прядильных р-ров, для чего полимер, имеющий величину частиц 10—100 μ, добавляют при перемешивании в р-ритель, напр. диметилформамид, бутиролактон или формилпирролидон, при т-ре 0—20° и пониженном давлении, недостаточном, однако, для кипения, напр., при 20 *мм* рт. ст. Перемешивание при указанной т-ре и давлении продолжается $\leqslant 2$ час. до образования гомог. дисперсии, которую затем нагреванием до т-ры $\leqslant 100°$, переводят в р-р, который немедленно поступает на непрерывное прядение. А. Волохина

2745 П. Получение вискозного шелка с высокой степенью полимеризации. Татикава (Manufac-

ture of viscose and of regenerated cellulose fibres therefrom. T a c h i k a w a S.). Англ. пат. 730226, 18.05.55

Древесную целлюлозу со степенью полимеризации 780 мерсеризуют 2 часа при 20° в 17,5%-ной щелочи, отжимают до 2,75-кратного веса и без предсозревания измельчают и затем ксантогенируют при 15°. При этой т-ре дают CS_2 в кол-ве 50% от веса целлюлозы. В течение 2,5 час. т-ра поднимается до 20° и затем ксантогенирование продолжается еще 1 час. при 25°. Ксантогенат целлюлозы растворяют в воде и получают вискозу с содержанием 6% целлюлозы и 2,82% NaOH. Вязкость равна 520 сек. по шарику. Вискоза без созревания выпрядается в ванну, содержащую 10,3 *г/л* H_2SO_4 при 25°, при этом нить подвергается вытяжке на 4-ступенчатом диске с соотношением диаметров отдельных дисков 1 : 2 : 2,5 : 3. Вискоза должна содержать $\geqslant$1,5% целлюлозы и $\leqslant$2,5 моля NaOH на 1 глюкозный остаток. Осадительная ванна должна содержать $<$30 *г/л* H_2SO_4 и 50 *г/л* глауберовой соли. А. Пакшвер

2746 П. Способ крашения искусственных волокон в массе при помощи пигментов (Procédé pour la fabrication de fils de rayonne teints en filature au moyen de colorants à pigments.) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Франц. пат. 1087674, 28.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 174—175 (франц.)

Для равномерного крашения искусств. волокна в массе, в щел. прядильный р-р добавляют в-ва, образующие растворимые неорганич. комплексы, как напр., конденсированные фосфаты (метафосфаты, полифосфаты, безводн. фосфаты), соли иминофосфорных к-т или эфиры фосфорной к-ты, либо органич. соли, (растворимые соли лимонной, винной, нитрилуксусной и этилендиаминтетрауксусной к-т.). В-ва добавляются в кол-ве $\leqslant$0,1% на одной из стадий прядения. С. Савина

2747 П. Процесс прядения вискозного волокна (Process of spinning viscose) [North American Rayon Corp.]. Англ. пат. 736588, 14.09.55

Прядение вискозного волокна производится в двух ваннах. Первая ванна содержит Na_2SO_4, $ZnSO_4$ и H_2SO_4 в кол-ве, недостаточном для полного разложения ксантогената. Затем нить подвергается вытяжке и проходит при 60° через вторую ванну, содержащую меньше к-ты и солей, чем первая ванна. Во избежание образования ZnS к ванне добавляется персульфат Na, K или NH_4, а также анионоактивные в-ва, напр. мыло, сульфированные спирты, алкилзамещ. сульфированные фенолы, содержащие в алкиле $\geqslant$8 атомов C, алкиларилсульфонаты. А. Пакшвер

2748 П. Способ получения нерастворимых протеиновых волокон (Insolubilisation de textiles et analogues artificiels en protéines.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1088827, 10.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 154 (франц.)]

Протеиновые волокна (из казеина или арахиса) после коагуляции обрабатывают кислым р-ром CH_2O, вытягивают на 200%, сушат при 100°, а затем нагревают при 130° до тех пор, пока волокна становятся нерастворимыми. Обработка CH_2O может производиться в насыщ. р-ре NaCl или Na_2SO_4 при pH 4,5. Перед обработкой волокна могут быть окрашены в водн. р-ре красителя при 40°. Крепость таких волокон при т-ре 21° и относительной влажности 65% 18—22 *кг/мм²* а в мокром состоянии 10—12 *кг/мм²*. С. Савина

2749 П. Способ получения креповой пряжи из волокон, состоящих по крайней мере частично из полиамидов (Procédé pour l'obtention de fils crêpes constitues au moins en partie de superpolyamides et fil crêpe obtenu par ce procédé) [Soc. Rhodiacéta]. Швейц. пат. 297810, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2568 (нем.)

Способ получения креповой пряжи из полиамидных волокон для тканей полотняного переплетения, включающий скручивание нитей, напр. до 2200 *витков/м*, раскручивание их и окончательную крутку до 2000 *витков/м*. А. Волохина

См. также: Исходное сырье 1132, 2471, 2519, 2520, 2525, 2623, 2676. Формование волокна 2518. Св-ва волокон 1133, 1173

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновеев*

2750. Применение масла, полученного из *Viroba surinamensis*. **М а р т и н е н г и, М а р т и н е н г и, С и м о й н ш - Л е й т и** (Sull' utilizzazione del grasso di ucuùba. M a r t i n e n g h i G. B., M a r t i n e n g h i G. B., S i m õ e s L e i t e E.), Olearia, 1953, **7**, № 11/12, 290—299 (итал.)

Исследовано продажное бразильское масло из *Viroba surinamensis*. Рафинация масел, особенно с повышенной кислотностью, не дала удовлетворительных результатов, поскольку не удалось устранить окраску и получить масло, пригодное для питания. Жирные к-ты после перегонки (760 *мм* рт. ст.) водяным паром при 185—250° получены в виде белого продукта, а при 250—260° в виде массы бледно-желтого цвета. Перегонка при 165—225°/40 *мм* дала почти те же результаты. В смеси жирных к-т содержится значительное кол-во миристиновой к-ты. Найдено, что получение масла экстракцией, с применением легкого бензина выгоднее получения масла методом прессования. Указано на необходимость тщательного удаления скорлупы. А. Марин

2751. Усовершенствованный лабораторный метод определения содержания остаточного линтера на хлопковых семенах. Х о д ж е с, Н и п л, Г у с т а ф с о н (An improved laboratory method for residual linters on cottonseed. H o d g e s L a w r e n c e H., K n i p p l e R a l p h E., G u s t a f s o n M i l l a r d B.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 8, 442—444 (англ.)

Для определения берется хорошо перемешанная проба, свободная от примесей. Навеска 50 $\pm$ 0,1*г* равномерно распределяется в чашке из жаростойкого стекла диам. 152,4 *мм* и глубиной 25,4 *мм* и сушится в незакрытом виде 15 мин. при 118 $\pm$ 3° в печи с двойными стенками, между которыми находится изоляция толщиной 25,4 *мм* из асбеста или стеклянной ваты. Печь обогревается ИК-лампами (125 *вт* и 110—115 *в*), расположенными снизу и сверху металлич. рамки печи на расстоянии соответственно 152,4 и 177,8 *мм*. Сверху печи, в центре, имеется трубка (38,1*мм*) для отвода дыма и снизу 6 отверстий диам. 9,5*мм* для прохода воздуха. Чашка в печи располагается так, чтобы лучи падали непосредственно на образец. Для семян с влажностью$>$15% время сушки увеличивается еще на 15 мин. Перед окончанием сушки на внутреннюю сторону крышки из пористой глины, снаружи окрашенной в светло-коричневый цвет, наливается 2 *мл* разб. HCl (для делинтерованных семян 1 *мл*), которая при этом абсорбируется. После сушки чашку закрывают крышкой и продолжают нагревать 20 мин. при 118$\pm$3°, используя только верхнюю лампу. Семена охлаждают до$\sim$20° без сушки и взвешивают. Пух отделяют при помощи щеточной машины и определяют его влажность. Взвешивают семена без пуха. Расчет произво-

дится по ф-ле (на влажность 8%): опушенность в %% = =2 (A—B)·(100—C) /92, где: A — вес обработанных семян с пухом, B — вес семян без пуха, C — влажность пуха. В. Белобородов

2752. О переработке прессовым способом важнейших масличных семян, культивируемых в Европе. Часть II. Рентенбергер (Über die Verarbeitung der wichtigsten in Europa kultivierten Ölsaaten im Preßverfahren. Teil II. Rentenberger Alois), Seiten-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 2, 27—28; № 3, 51—52; № 4, 75—77 (нем.)

Описаны машины для подготовительных операций, жаровня с паровым обогревом, гидравлич. пресс, гидравлич. система, насосы, клапаны, машины для измельчения жмыхов. Приведены данные, относящиеся к хранению жмыхов и их кормовой ценности. Часть I см. РЖХим, 1954, 24641, 26373. В. Белобородов

2753. Форпрессование — экстракция хлопковых семян, технологический режим и характеристика готовых продуктов. Понс, Тербер, Хофпойр (Prepress-solvent extraction of cottonseed, processing conditions and characteristics of products. Pons Walter A., Thurber F. H., Hoffpauir Carroll L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 2, 98—103 (англ.)

Исследованы образцы 11 маслоэкстракционных з-дов. Образцы отбирались через каждые 8 час. нормальной работы з-да. По каждому з-ду определялись все технологич. показатели работы оборудования и качеств. показатели для полупродуктов и продуктов на отдельных стадиях производственного цикла. Средний по всем з-дам общий выход масла составил 98% (колебания от 96,1 до 99,2%), в том числе выход форпрессового масла 70,6% (62,1—78,6%) и экстракционного 27,4% (19,2—35,1%). Масличность форпрессового жмыха колебалась от 8,8 до 12,4% (средняя 10,6%), а масличность шрота от 0,27 до 1,62% (средняя 0,74%). Степень связывания госсипола (I) в разных фазах произ-ва различна. В процессе измельчения связывание I незначительно, притом тем больше, чем выше влажность мятки. Главным фактором связывания I является режим жарения. Более длительное жарение (45—60 мин.) и при более высоких т-рах (107—110°) вызывает большее связывание свободного I. Снижение свободного I в процессе форпрессования и экстракции объясняется главным образом его переходом в форпрессовое и экстракционное масла. В процессе жарения происходит также основное снижение растворимости белков; при форпрессовании и экстракции снижение растворимости белков небольшое, причем при форпрессовании в данной технологич. схеме оно меньше, чем при схеме переработки хлопковых семян на шнековых прессах. Форпрессовое масло дает меньше потерь при рафинации и лучшую цветность при отбелке по сравнению с экстракционным маслом. При хранении сырых масел в течение 30 дней при 38° реверсия цветности больше у экстракционного масла. Содержание свободного I в шроте колебалось от 0,024 до 0,040% (по 5 з-дам) и от 0,040 до 0,063% (по 6 з-дам). Общее содержание I колебалось от 0,66 до 1,28%. Растворимость белков шрота в 0,5 *M* NaCl колебалась от 26,5 до 47,8% (средняя 38,0%), а растворимость в 0,02 N NaOH колебалась от 65,4 до 83,4% (средняя 72,2%). Г. Фрид

2754. Переработка подсолнечных семян и бобов сои по схеме однократное прессование — непрерывная экстракция. Минасян М. А., Плюшкин Е. З., Маслоб. жир. пром-сть, 1954, № 5, 29—31

Описана работа по схеме однократное прессование—экстракция на Усть-Лабинском маслозаводе. Результаты переработки подсолнечных семян и бобов сои оказались столь же успешными, как и при переработке семян хлопчатника. При одном непрерывно действующем экстракторе, диам. 1000 *мм*, производительность при переработке семян подсолнечника составила 192—200 *т* в сутки, при масличности выпускаемого шрота <1, пониженном расходе энергии, топлива и бензина. Выявлено существенное значение для проницаемости р-рителя в экстрагируемый материал степени денатурации белковых в-в. Процесс проводится следующим образом. Ядро с лузжистостью 1,7—3,9% измельчают на двухпарных вальцевых станках, полученный грубый помол подвергают жарению, увлажнение мятки ведут в верхних чанах до 8,5—9%, мезгу с влажностью 4,5—5,5% и т-рой 100—105° подвергают прессованию на форпрессах при 12 об/мин. Выход прессового масла 83,8%. Ракушку перед экстракцией измельчают на дисковой дробилке, а затем на плющильных вальцах, полученный лепесток поступает на экстракцию с влажностью 5,5—7% и с масличностью 13—14%, время одного оборота загрузочной воронки 113—127 сек., кол-во прокачиваемого бензина 6—7 $м^3$/*час*, конц-ия отходящей мисцеллы 10—11%, кол-во отстоя в ней небольшое, расход бензина на 1 *т* семян —7,1 *кг*. При переработке соевых бобов производительность одного экстрактора 90—100 *т* в сутки, общие потери масла 0,4—0,5 %, масличность шрота 0,46—0,56%, ракушки 9,06—9,75%. Описанная схема дает лучшие показатели, чем схема двукратное прессование — экстракция. А. Ясный

2755. Экстракция растительных масел спиртом. I. Растворимости хлопкового, арахидного, кунжутного и соевого масел в водном спирте. Рао, Кришна, Захир, Арнолд (Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. Rao Rama Kanth, Krishna M. G., Zaheer S. H., Arnold L. K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, №7, 420—423 (англ.)

Установлено, что растворимость хлопкового, арахидного, кунжутного и соевого масел в водн. спирте (конц-ия спирта 90%) возрастает с повышением т-ры до критической т-ры, когда растворимость становится бесконечной. Критическая т-ра повышается с уменьшением конц-ии спирта, причем зависимость во всех случаях линейная. Определение растворимости проводилось прямым методом путем перемешивания смеси масла со спиртом 30 мин. при постоянной т-ре в закрытом стальном сосуде, снабженном стальной механич. мешалкой, электрообогревом и манометром. Полученные данные хорошо согласуются с данными японских химиков (Okatomo, Sajiro, Contemporary Manchuria, 1937, 1(3), 83—101; Sato M., Kitagawa K., Inaba T., J. Chem. Soc. of Japan (Suppl. Binding), 1934, **37**, 718—721 B). С. Поддубная

2756. Давление водяных паров над соевым шротом и его фракциями. Белтер, Ланкастер, Смит (Aqueous vapor pressure of soybean meal and its fractions. Belter P. A., Lancaster C. R., Smith A. K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 9, 388—392 (англ.)

Определено давление водяного пара над: а) неденатурированным соевым шротом, б) денатурированным соевым шротом, в) водорастворимой фракцией (pH 7,4), г) фракцией, растворимой при pH 4,6. Измерения производились при помощи специально сконструированного прибора. Изотермы «влажность шрота в %% — давление паров в *мм* рт. ст.» изогнуты аналогично типичным кривым адсорбции и имеют точку перегиба, отражающую окончание монослойной и начало многослойной адсорбции или капиллярной конденсации. Все изотермы при влажности ~60% приближаются к давлению паров чистой воды. Зависимость «давление паров в *мм* рт. ст. — т-ра в °C» представлена

в виде прямых с наклоном, численно равным отношению теплоты десорбции к скрытой теплоте испарения воды при той же т-ре. Гигроскопичность объектов увеличивается от (а) к (г). В. Белобородов

2757. **Попытки сульфирования некоторых растительных масел. Дима, Браниште, Хуйдович** (Incercări de sulfonare a cîtorva uleiuri vegetale. Dima M., Branişte C., Huidovici M.), Studii şi cercetări, ştünţ. Acad. RPR. Fie Jaşi, 1954, **5**, № 1-2, 159—172 (рум.; рез. русс., франц.)

В целях технич. применения изучено сульфирование масел из виноградных косточек и репейника *Xanthim Echinatum* (Italicum), Указано, что кроме этерификации ОН-групп глицеридов и присоединения H_2SO_4 к двойным связям ненасыщ. жирных к-т, входящих в состав этих масел, могут протекать и другие р-ции (в зависимости от кол-ва вошедшей в р-цию H_2SO_4, т-ры р-ции и ее продолжительности). Сульфирование производили, прибавляя постепенно H_2SO_4 (d=1,84). Полученный продукт промывали насыщ. р-ром NaCl и после удаления воды нейтрализовали 40%-ным р-ром NaOH. Качество сульфированных масел зависит от кол-ва присоединенной H_2SO_4. Оптим. условия для сульфирования масла виноградных косточек H_2SO_4 25—35% (от веса масла), продолжительность р-ции 12 час., т-ра р-ции 20—30°, масла репейника H_2SO_4 35—40%, 6—12 час., 30°. Сульфированные масла имеют некоторые свойства, близкие к свойствам продуктов, получаемых из касторового масла. Они хорошо растворимы в воде, легко эмульгируют в воде растительные, животные и минер. масла, устойчивы к солям щел.-зем. металлов. А. Марин

2758 **Характеристика отдельных фракций растительных жиров, подвергнутых молекулярной дистилляции. Сообщение 2. Козин Н. И., Златопольская Ю. Д**, Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, №8, 32—46

Для изучения состава пищевые растительные масла (льняное, конопляное, подсолнечное, хлопковое, соевое, кукурузное, персиковое, арахидное и горчичное) подвергали молекулярной дистилляции при 120—280° и остаточном давл. 10^{-3} *мм* рт. ст. В исходных маслах, недистиллируемых остатках и фракциях, собранных в интервале 20°, определяли кислотное и йодное числа, содержание неомыляемых в-в, число омыления, коэфф. рефракции; вычисляли содержание свободных жирных к-т, триглицеридов, их мол. вес и средний мол. вес жирных к-т триглицеридов (данные приведены в виде таблиц). Показано, что при 160—190° дистиллируются триглицериды, образованные низкомолекулярными жирными к-тами. Триглицериды олеиновой, линолевой, линоленовой и других высокомолекулярных жирных к-т дистиллируются в интервале 220—280°. Свободные жирные к-ты и неомыляемые в-ва дистиллируются при 120—200°, красящие в-ва при 150—220°. С помощью молекулярной дистилляции можно разделить жиры на твердые и жидкие фракции и при 200—220° удалить свободные жирные к-ты, ароматич. и, иногда, красящие в-ва. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 8622. О. Сладкова

2759. **Получение этиловых эфиров кислот из жира печени трески. Палестину, Гитьян** (Obtención de morruato de etilo a partir de aceite de higado de bacalao. Palestino Renato, Guitián Ramón), Ion, 1955, **15**, № 170, 478—479 (исп.; рез. англ.)

Описано получение смеси этиловых эфиров жирных к-т, входящих в состав печени свежей трески (*Gadus morrhua* L. или *Morrua vulgaris cloguet*) и других тресковых рыб. Смесь этих к-т применяют в виде Na-соли для инъекций. Смесь сложных эфиров этих к-т также применяют в медицине, она более устойчива, чем смесь Na-солей и легче усваивается организмом. Для отделения триглицеридов насыщ. к-т, не имеющих терапевтич. применения, жир, выделенный из печени, охлаждают до т-ры $< 0°$ и твердую часть отделяют центрифугированием. Оставшийся жир омыляют NaOH и мыло высаливают NaCl. Мыло разлагают небольшим избытком H_2SO_4 промывают и сушат свободные к-ты, которые затем этерифицируют абс. C_2H_5OH, пропускают HCl-газ. Этот процесс аналогичен процессу получения этиловых эфиров хаульмугровой к-ты, описанному ранее (см. РЖХим, 1956, 62929). Другой способ получения сложных эфиров состоит в алкоголизе жира (в присутствии H_2SO_4. На 5 *л* жира берут 6 *л* р-ра, состоящего из 0,45 *л* H_2SO_4, уд. веса 1,84 и 4,55 *л* 96% спирта). Смесь кипятят 10 час. с обратным холодильником на водяной бане и оставляют на 12 час. Повторно промывают водой, до нейтр. р-ции промывных вод по лакмусу и сушат масло $CaCl_2$, после чего его перегоняют в вакууме. Дистиллат промывают 1%-ным р-ром Na_2CO_3, затем кипящей водой, сушат $CaCl_2$ и фильтруют. Смесь сложных эфиров — прозрачная светло-желтая жидкость с запахом рыбы, d_{25}^{25} 0,880; $[\alpha]_D^{25}$ 0°, n_D^{20} 1,457, йодное число 144,4 (по Ганусу), коэфф. омыления 185—186. И. Гонсалес-Фернандес

2760. **Желтый и белый цвет жира крупного рогатого скота. Зикман** (Gelbe und weiße Farbe von Rinderfetten. Siekmann), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 3, 126 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечается, что цвет говяжьего жира зависит не только от кормов, но и от породы животных. А. Емельянов

2761. **Карбонильные соединения в прогорклом кукурузном масле. Басс, Маккинни** (Carbonyl compounds in rancid corn oil. Buss C. D., Mackinney Gordon), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, **32**, № 9, 487—489 (англ.)

Из прогорклого кукурузного масла (10 дней, 78—85°, ток воздуха 40—60 пузырьков в 1 мин.) перегонкой паром выделяют карбонильные соединения, которые улавливают насыщ. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl- к-те. Промытые и высушенные динитрофенилгидразоны (ДНФГ) растворяют в бзл. и полученный р-р обрабатывают петр. эфиром (т. кип.$<$42°), в результате чего ДНФГ разделяются на не растворимую в петр. эфире часть (40%) и растворимую в нем часть. Хроматографированием на $MgSO_4$ выделяют 14 различных в-в из растворимой и 16 в-в из нерастворимой частей. Спектральная характеристика их и типы соединений, к которым они относятся, даны в спец. таблице. В числе выделенных в-в идентифицированы ДНФГ *н*-ундеканаля (т. пл. 87°) и *н*-ундеценаля (т. пл. 97—97,5°). С. Кустова

2762. **Летучие вещества, образующиеся при разложении окисленных метиловых эфиров высоконенасыщенных кислот. Тояма, Судзуки** (Volatile substances formed by decomposition of the peroxydes of methyl esters of highly unsaturated acids. Toyama Yoshiyuki, Suzuki Katsuhito), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1954, **6**, № 2, 180—184 (англ.)

Два образца высоконенасыщ. метиловых эфиров, полученных фракционированием масла сардин, окислялись молекулярным кислородом при 0—25°. Образовавшиеся оксиэфиры с высокими перекисными числами разлагались в токе азота при 90—100°. В летучих продуктах обнаружены: летучие к-ты (муравьиная, уксусная, пропионовая); ненасыщ. альдегиды (кротоновый, 2-пентеналь и 2-гексеналь); насыщ. альдегиды (*н*-гексаналь, *н*-бутаналь и некоторые низшие соединения этого ряда). В. Мазюкевич

2763. Действие некоторых витаминов и антиоксидантов на самоокисление метиллинолеата, подвергнутого облучению. Полистер, Мид (Effect of certain vitamins and antioxidants on irradiation induced autoxidation of methyl linoleate. Polister Barbara Hinderr, Mead James F.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 4, 199—202 (англ.)

Изучено действие антиоксидантов и витаминов на самоокисление метиллинолеата, подвергнутого действию рентгеновских лучей (1000 *рентген*). Облучали эмульсию типа «жир в воде», содержащую метиллинолеат, воду и эмульгатор твин-80, который не изменяется при облучении. Средний размер частиц в эмульсии 5μ. Определяли конц-ии сопряженных диенов и перекисей до и после облучения в эмульсиях, содержащих различные добавки. Найдено, что витамин А, глутатион и цистеин при облучении сами сильно разлагаются. Кальциферол не разлагается, но антиокислительная активность его уменьшается. α-γ-токоферол и продажный антиоксидант ионол — эффективны уже при таких низких конц-иях, что степень их разрушения определить не удается. Каталаза не обладает антиокислительным свойством. И. Вольфензон

2764. О синергическом действии α-аланина на задержку самоокисления жиров в присутствии фенольных антиоксидантов. Хейман, Мац, Грюневальд, Холланд (Über die synergistische Wirkung von α-Alanin bei der Hemmung der Fettautoxydation durch phenolische Antioxydantien. Heimann W., Matz M., Grünewald B., Hollend H), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forschung., 1955, **102**, № 1, 1—6 (нем.)

Изучалось влияние α- и β-аланина на скорость самоокисления этилового эфира линолевой к-ты и К-соли линолевой к-ты в присутствии фенольных антиоксидантов (А). Установлено, что синергическое действие на задержку самоокисления жиров в присутствии А оказывает лишь α-аланин. Это действие основано на восстановлении продуктов окисления А, о чем свидетельствует получение NH_3 и пировиноградной к-ты. Описана методика опытов, приведены кривые зависимости кол-ва поглощенного O_2 и времени самоокисления этилового эфира и К-соли линолевой к-ты без А, с кверцетином, *n*-бензохиноном и их смесями с α-аланином. С. Кустова

2765. Новые опыты с противоокислителями. Курли (Recenti esperienze con gli antiossidanti. Curli Giorgio), Olearia, 1954, **8**, № 5-6, 101—104 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описаны результаты опытов по изучению действия противоокислителей (этилгаллата, пропилгаллата и др.) на оливковое, арахисовое и льняное масла. Продолжительность опыта 15 дней, увеличение веса образцов определялось каждые два дня. Период, в течение которого масла устойчивы к окислению, в результате обработки противоокислителями, увеличивается вдвое. Все противоокислители задерживают увеличение кислотности. Н. Славина

2766. Антиоксиданты и ферменты. Действие α-токоферола, пропилгаллата и нордигидрогуаретовой кислоты на реакции ферментов. Таппел, Марр (Antioxidants and enzymes. Effect of alpha-tocopherol, propyl gallate, and nordihydroguaiaretic acid on enzymatic reactions. Tappel A. L., Marr A. G.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 11, 554—558 (англ.)

Изучено действие антиоксидантов (α-токоферола, нордигидрогуаретовой к-ты и пропилгаллата) на каталитич. р-ции ферментов (14 систем). Найдено, что на большинство изучавшихся ферментов антиоксиданты не оказывают влияния. α-Токоферол при конц-ии 3.10^{-6} *M* задерживает окисление спиртовой дегидрогеназы в присутствии ионов металлов. Перечисленные антиоксиданты при конц-ии 2.10^{-4} *M* задерживают окисление пероксидазы, каталазы и спиртовой дегидрогеназы, при конц-ии 2.10^{-3} *M* аскорбиновой к-ты оксидазы, *d*-аминокислоты оксидазы, уреазы. И. Вольфензон

2767. Определение бутилоксианизола и пропилгаллата в пищевых антиоксидантах. Уэтсел, Роберсон, Джонсон (Determination of butylated hydroxy anisole and propyl gallate in food antioxidants. Whetsel Kermit B., Roberson William E., Johnson F. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 9, 493—496 (англ.)

Найдено, что УФ-поглощение препаратов с антиоксидантами может быть использовано для определения бутилоксианизола (I) и пропилгаллата (II) в пищевых антиоксидантах как каждого отдельно, так и в смеси. Для определения применяют спектрофотометр Бекмана (Модель DU), снабженный дополнительным комплектом и фотоумножителем. Подробно описан метод определения конц-ии I и II, приведены расчетные ф-лы. Найдено, что лимонная к-та и пропиленгликоль при тех конц-иях, которые применяют для определения I и II, не влияют на поглощение р-ров антиоксидантов в изопропиловом спирте. Нордигидрогуаретовая к-та (III) мешает определению I, так как поглощение при 291 *мμ* в 2—3 раза больше поглощения I. Если конц-ия III известна из других источников, общая конц-ия III и I может быть определена при 287,5 *мμ*. И. Вольфензон

2768. Регистрирующий аппарат для измерения поглощения кислорода. Ланкастер, Битнер, Бил (Recording apparatus for measuring oxygen absorption. Lancaster E. B., Bitner E. D., Beal R. E.), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1956, **33**, № 1, 36—38 (англ.)

Описана несложная электрич. схема, позволяющая преобразовывать изменения уровня регистрирующего манометра, происходящие при поглощении O_2 липоидным материалом в ЭДС достаточной величины, чтобы ее можно было измерить с помощью потенциометра постоянного тока. Измеряют поглощение 1 *г* масла, помещенного в замкнутое и заполненное O_2 пространство, соединенное с регистрирующим манометром. При изменении уровня ртути в манометре меняется вольтаж на клеммах элемента, благодаря изменению сопротивления цепи; изменение вольтажа регистрируется потенциометром. Другая электрич. схема для измерения поглощения O_2 основана на изменении самоиндукции соленоида в зависимости от вдвигания или выдвигания внутрь соленоида железной проволоки, служащей сердечником; в свою очередь, проволока плавает на поверхности ртути регистрирующего манометра. Переменный ток индукционной цепи выпрямляется германиевыми диодами и полученное напряжение постоянного тока регистрируется потенциометром. Изменения показаний потенциометра регистрируются на движущейся ленте самопишущего прибора. Описанное приспособление применяется для контроля качества пищевых жиров и масел. А. Верещагин

2769. О непрерывных процессах рафинации и гидрогенизации жиров.— (За непрекъснати процеси при рафинацията и хидрогенизацията на маслата.—), Лека промишленост, 1955, № 5,20—22 (болг.) Перевод см. РЖХим, 1956, 17827.

2770. Фракционирование и стабилизация циклогексиловых эфиров жирных кислот посредством тиомочевины. Шленк, Тиллотсон, Ламп (Fractionation and stabilization of fatty acid cyclohexyl esters by means of thiourea. Schlenk H.,

Tillotson J. A., Lamp B. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5437 (англ.)

Фракционирование циклогексиловых эфиров к-т кукурузного и хлопкового масел по степени ненасыщенности проводили путем осаждения в виде продуктов присоединения с тиомочевиной и мочевиной. Эфиры получали методом переэтерификации в присутствии щел. катализатора. Продукты присоединения с тиомочевиной устойчивы. И. Богданов

2771. Труды Германского Общества по исследованию жиров. Сообщение 31. О переработанных «Единых методах исследования жиров и восков». XXI. Качественный анализ органических моющих и текстильных вспомогательных средств. Хемпель, Хинтермайер (Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 31. Mitteilung: Neubearbeitung der «Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie» XXI: Qualitative Analyse organischer Waschrohstoffe und Textilhilfsmittel. Hempel H., Hintermaier A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 3, 185—190 (нем.)

Описаны методы качеств. анализа анионоактивных, катионоактивных и неионогенных моющих средств для определения органич. спирторастворимой части и неорганич. наполнителей. Часть XX см. РЖХим, 1955, 57069. Ф. Неволин

2772. Приближенная формула для определения максимально достижимой полноты гидролиза жиров. Молчанов И. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 12, 101—107

Принято, что гидролиз триглицеридов идет по ур-нию второго порядка и что константа равновесия определяется выражением $K = x^2/(a-x)$ $(e-x)$. Введя в это выражение обозначения молярного ур-ния баланса р-ции гидролиза и выражая мол. вес триглицеридов через число омыления (ЧО), автор вывел ранее известную ф-лу Штурма и Фрея для определения коэфф. расщепления (КР) : (КР) = 3100 (% воды) : (31 (% воды) + ЧО). Исходя из допущения, что равновесной конц-ии жирных к-т отвечает равновесная конц-ия глицерина, автор предлагает ф-лу, отражающую соотношение между теоретич. конц-ией глицериновой воды и полнотой гидролиза: $(КР) = 1-(0{,}587x-0{,}242x^{-2}-0{,}171x^{-3})$, где x — соотношение кол-ва *кг* глицерина и р-рителя. Рассмотрен также случай, когда ур-ние баланса содержит начальное кол-во свободных жирных к-т. Анализ гидролиза при многоступенчатом процессе показал, что с увеличением числа ступеней средняя равновесная конц-ия глицерина возрастает и, следовательно, полнота гидролиза по жирным к-там может быть значительно увеличена. А. Верещагин

2773. Хроматографическое определение масел из семян крестоцветных в смеси с растительными маслами. Приори (Riconoscimento cromatografico degli olii di crocifere in miscela con olii vegetali. Priori Osvaldo), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 2, 23—25 (итал.)

Описан хроматографич. метод определения наличия масел крестоцветных (до 5% и выше) в смеси с другими растительными маслами, основанный на том, что первые дают характерные 5 пятен, а вторые лишь 2 пятна под действием паров йода. Стекл. трубку, длиной 50 *см*, диам. 1 *см* наполняют до высоты 15 *см* окисью алюминия, приготовленной по Брокману, и затыкают гидрофильным тампоном. Из белой ватманской (№ 1) бумаги приготовляют полоски, длиной 40 *см*, шириной 10—15 *см* и погружают несколько раз в 5%-ный р-р вазелинового масла в бензоле и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. К 90 ч. CH_3OH добавляют 10 ч. бензола, затем смесь насыщают вазелиновым маслом. В колонну вносят 2 *мл* р-ра исследуемого масла в равном объеме бензола. Затем добавляют 40 *мл* бензола, 40 *мл* CH_3OH и р-р, вышедший из колонки, упаривают на паровой бане. Отделенный таким образом продукт обрабатывают несколькими *мл* CH_3OH и хроматографируют на пропитанной бумаге. Хроматограмма получается в результате обработки в ванне для проявления в течение 8—9 час. при ~20°, последующего высушивания теплым воздухом, и, наконец, действия паров йода (в подходящем стеклянном колпаке). Пятна имеют цвет темно-коричневый на желто-коричневом фоне и остаются видимыми после удаления паров йода, еще несколько минут. Л. Фрейдкин

2774. Спектрофотометрическое изучение в ультрафиолетовом свете оливкового и миндального масел. Вольф (Étude spectrophotométrique ultra-violette des huiles d'olives et des huiles d'amandes. Wolff J. P.), Rev. franc., corps gras, 1956, **3**, № 1, 17—24 (франц.)

Описан метод, позволяющий определять качество свежего нерафинированного масла, а также примесь рафинированного по величине уд. поглощения при 270$m\mu$ (K_{270}) и соотношения уд. поглощения при 232 $m\mu$ и 270$m\mu$ (R). Определение основано на более высокой степени поглощения при 270$m\mu$ рафинированным маслом по сравнению с нерафинированным. Определение поглощения рекомендовано вести в 1%-ном р-ре циклогексана. На основе K_{270} и R^{270}, характеризующих масла, предложена их классификация. А. Верещагин

2775. Скоростной метод определения жирных веществ в сульфонированных маслах. Цямис, Кирицеску (Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate. Geamis M., Kirițescu Alexandra), Rev. chim., 1956, **7**, № 1, 56—57 (рум.; рез. русс., нем.)

Предлагается новый способ определения содержания жирных в-в в сульфонированных маслах. В делительную воронку на 500 *мл* вливают 50 *мл* CCl_4 дистилл. воды, 50 *мл* HCl (1,19) и ~5 *г* (точная навеска) исследуемого сульфонированного масла. Затем с перерывами в 15 мин. энергично взбалтывают 5 раз по 2—3 мин., переводят нижний слой во взвешенную колбу. Верхний слой обрабатывают 3 раза по 20 *мл* CCl_4 и вливают туда же, удаляют CCl_4 и колбу доводят до постоянного веса (при 100°). Процент жирных в-в = $=100 \cdot G_1/G$ (G_1 — вес жирных в-в во взвешенной колбе, G — навеска). А. Марин

2776. Бромирование жирных кислот, выкристаллизованных из рыбьего жира при низких температурах. Фролова Г. В., Рыб. х-во, 1956, № 1, 84—86

Для аналитич. оценки высоконенасыщ. к-т, выделенных из жира белорыбицы методом кристаллизации из р-рителей при минусовых т-рах, кроме обыкновенных аналитич. характеристик, применялось определение полибромных чисел и числа нейтр-ции фракций полибромидов с последующим расчетом среднего мол. веса жирных к-т, входящих в состав фракций полибромидов и среднего числа двойных связей в к-тах этих фракций. Содержание связанного брома определялось по методу Степанова. Кристаллизация к-т производилась из р-ра в ацетоне при т-рах —10, —20, —30 и —40°. Среднее число двойных связей во фракциях к-т, выделенных при указанных т-рах, соответственно 4,1; 4,4; 4,5 и 4,9 при среднем числе двойных связей у исходных к-т 3,0. А. Бугоркова

2777. Метод быстрого определения йодного числа рыбьих жиров. Лазаревский А. А., Сергеева Т. В., Рыб. х-во, 1956, № 2, 82—83

Для определения йодного числа рыбьих жиров в сухую склянку емк. 200—300 *мл* с хорошо притертой пробкой добавляют точную навеску (0,08—0,12 *г*)

жира, 3 *мл* серного эфира и из бюретки 25 *мл* 0,2 н. солянокислого р-ра хлористого иода. После взбалтывания смесь оставляют стоять 5—15 мин., а затем вносят 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ. 50 *мл* воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Одновременно проводят контрольный опыт. Для приготовления 1*л* 0,2 н. солянокислого хлористого иода в склянку с притертой пробкой вносят 11,1 *г* KJ, 7,0 *г* KJO_3, 50 *мл* воды, 50 *мл* крепкой HCl (*d* 1,19) и взбалтывают до полного растворения йода. Затем вносят 20 *мл* $CHCl_3$, обесцвечивая фиолетовую окраску хлороформенного слоя прибавлением по каплям 1% водн. р-ра KJO_3 при энергичном взбалтывании. Анализ образца требует 30 мин. вместо 24 час. по методу Гюбля. Полученные данные полностью совпадают с определением по методу Гюбля. А. Бугоркова

2778. **Ограничения метода определения содержания моноглицеридов при помощи периодной кислоты. Мартин-Перес, Сантос-Молеро** (Limitaciones a la aplicación del método del ácido periódico para la determinación de monoglicéridos en aceites. Martin Pérez C. S., Santos Molero M. T.), Grasas y aceites, 1955, **6**, № 3, 135—140 (исп.)

Указано, что ошибки, возникающие при определении содержания моноглицеридов в маслах с помощью периодной к-ты зависят от восстановления ее некоторыми в-вами, сопутствующими маслам, в частности витаминами A и E, а также перекисями, возникающими в результате самоокисления масел. В. Машкин

2779. **Исследование смол, содержащихся в медицинских мылах и касторовом масле. Де-Чезаре** (La ricerca delle resine di sofisficazione nei saponi medicati e nell'olio di ricini. De Cesare Alfredo), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 1, 5—6 (итал.)

Описано определение смол прибором проф. Пепе (дан рисунок прибора). 5 *г* мыла разлагают H_2SO_4, остаток обрабатывают 10 *мл* горячего C_2H_5OH, фильтруют горячим, фильтрат упаривают, охлаждают и масло экстрагируют. Полученные смолы обрабатывают 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и каплей конц. H_2SO_4 (р-ция Моравского), получая фиолетово-розовое окрашивание. Метод дал положительные результаты в исследованиях разных мыл и проб касторового масла. А. Марин

2780. **Отбелка масел при помощи хлорита натрия. Ячини** (Bleichung von Ölen mit Natriumchlorit. Vorläufige Mitteilung. Jacini G.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 903—905 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что наиболее благоприятными условиями отбелки являются: pH 4,5, т-ра 90°, время 1—2 часа, 2%-ный р-р хлорита ($NaClO_2$). Проверены различные варианты последовательности проведения основных операций обработки сырого оливкового масла, наилучшим из которых оказался: отделение слизи — этерификация с глицерином — обработка хлоритом — нейтр-ция. Основные трудности — реверсия окраски масел и образование хлорированных продуктов. Первая трудность возникает при омылении и даже при сильном нагревании; менее часто — при нейтр-ции. Применение различных хим. агентов не приводит к удалению хлора из масла. При проведении отбелки в присутствии буферного р-ра с pH 4,6, составленного из щавелевой к-ты и фосфорнокислого натрия, отбеленное масло не содержит хлора. В. Белобородов

2781. **Обзор восков. Сметана** (Consideraciones acerca de las ceras. Smetana Roberto,), Industría y química, 1955, **17**, № 1, 41 (исп.)

Описано несколько природных и синтетич. восков. И. Гонсалес-Фернандес

2782. **Молекулярная структура восков. Хатт, Ламбертон** (Molecular structure of waxes. Hatt H. H., Lamberton J. N.), Research, 1956, **9**, №4, 138—146 (англ.)

Обсуждаются вопросы о зависимости физ. свойств от мол. структуры и хим. строения восков. Рассматривается взаимосвязь структуры с мол. весом, точкой плавления и твердостью и свойства искусств. твердых восков. Указано, что твердость и точка плавления таких восков увеличиваются при увеличении содержания в них ω-оксикислот и двухосновных к-т, а также их эфиров с многоатомными алкоголями. А. Верещагин

2783. **Центрифуга в мыловаренной промышленности. Вебер** (Die Zentrifuge in der Seifenfabrik. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, №9, 211—213 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Рекомендуется широкое использование центрифуг в мыловарении, начиная от обработки жиров перед расщеплением до полной или частичной высолки и шлифовки мыла. Особо отмечается, что едва заметные загрязнения, частично в виде тончайшей суспензии, могут быть удалены из жиров только центрифугированием. Переходя в мыло, эти в-ва окрашивают его или сообщают ему неопределенный своеобразный запах, несмотря на парфюмирование мыла обычным кол-вом отдушки. Центрифугирование перед расщеплением может заменить хим. очистку. Центрифуга обеспечивает получение чистого жира, щелочи и мыла. Она экономит много времени и работы, т. к. при этом отпадает отстаивание подмыльного щелока и клея. Г. Шураев

2784. **Различные возможности улучшения цвета белых ядровых мыл. Цильске** (Verschiedene Möglichkeiten zur farblichen Verbesserung weißer Kernseifen. Zilske Heinz), Seifen- le-Fette-Wachse, 1954, **80**, №22, 585 (нем.)

Для улучшения цвета мыла рекомендуется применять двуокись титана, если мыло было хорошо отшлифовано. TiO_2 берется из расчета 50 *г* на 100 *кг* мыла и вводится в него через сито в виде жидкой смеси с 10-кратным кол-вом 5%-ного р-ра тилозы. Для получения более тонкой смеси и лучшего распределения TiO_2 в мыле рекомендуется добавить 10%-ный р-р поташа. После ввода в автоклав мыльно-холодильного пресса мыло тщательно и достаточно долго перемешивается. Шероховатость поверхности мыла при хранении указывает на неправильное соотношение между TiO_2 и тилозой. Улучшение белого цвета мыла достигается также добавлением флюоресцирующих красящих в-в синего оттенка. Указано, что потемнение мыла при хранении предупреждается также в некоторых случаях добавлением тиосульфата натрия, который одновременно предохраняет мыло от прогоркания. Начало см. РЖХим, 1955, 33406. Г. Шураев

2785. **Порча белого мыла, полученного при обесцвечивании мыльной пасты. Мускари-Томайоли** (Sull'irrancidimento di sapone bianco ottenuto decolorando la pasta saponosa. Muscari Tomajoli Francesco), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, №3, 57—61 (итал.)

Сформулированы требования, которым должны удовлетворять мыльная паста и ее обработка. Исследованы на продолжительность хранения 16 проб мыл, обработанных разными способами, из которых 4 не обесцвечивались, 8 обесцвечивались персульфатом и 4 гидросульфатом. Из каждой группы по одной пробе оставляли при солнечном свете и по одной в темном месте. Найдено, что мыла 1-ой группы портились через 14—120 дней, 2-ой группы через 7—30 дней и 3-ей через 330—360 и более дней. А. Марин

2786. Изменения туалетного мыла, вызываемые тяжелыми металлами. Хайду (A pipereszappanok nehézfém okozta elvaltoszásai. Hajdu Imre), Élelm. ipar, 1955, 9, №8, 245—247 (венг.; рез. русс., англ.)

Изучено влияние добавок металлов на прогоркание мыла. К стружке туалетного мыла, содержащего животный жир, 15% кокосового масла, 0,5% смолы, 0,20% свободной щелочи, 0,33% неомыленных и неомыляемых в-в, 0,18 NaCl, прибавляли 10% дистилл. воды с растворенными в ней добавками (железная стружка (0,1%), окись железа (0,1%), $FeCl_3$ (0,025%), Fe-мыло (0,025%), медная стружка (0,1%), $CuCl_2$ (0,025%), Cu-мыло). Каждая добавка применялась без других добавок, с отдушками (0,8%), с $Na_2S_2O_3$ (0,25%), с $Na_2S_2O_3$ (0,25%) и отдушкой (0,8%). Лабор. испытания показали, что на появление пятен при хранении (признак прогоркания) положительно влияют медь, железо и их соединения, а также некоторые душистые в-ва. При исследовании некоторых типов мыл перекисные числа (ПЧ) из-за присутствия добавок не дают представления о процессе прогоркания. При попытках определить ПЧ жирных к-т получены завышенные и плохо воспроизводимые результаты. При работе с бронзовыми формами рекомендуется в начале работы откладывать первые 30—50 кусков мыла. Желательно также испытать (хранением в течение хотя бы двух недель нескольких кусков мыла на свету) влияние добавок душистых в-в, могущих ускорить прогоркание. Г. Юдкович

2787. Прогоркание мыла. Мидлтон (Rancidity in soaps. Myddleton W. W.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, 5, №4, 278—283; Amer. Perfumer and Essent. Oil. Rev., 1955, 65, №4, 56, 58, 60 (англ.)

Обсуждаются причины прогоркания жиров, обусловливающие появление темных пятен в мыле и изменение его запаха. Библ. 7 назв. Г. Мелешкина

2788. Производство мыл для специальных целей. Смит (Making special soaps for special purposes. Smith Arthur Q.), Industr. Gas., 1956, 34, №8, 5—7 (англ.)

2789. Мыла и синтетические детергенты. Годовой обзор. Снелл (Soap and syndets. Annual review. Snell Foster Dee), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, №1, 38A—39A (англ.)

2790. Синтетические моющие средства из животных жиров. IV. Натрий-9,10-дихлороктадецилсульфаты. Уэйл, Стертон, Маурер. V. Сложные эфиры α-сульфированных жирных кислот и изетионата натрия. Уэйл, Байстлин, Стертон (Synthetic detergents from animal fats. IV. Sodium 9, 10-dichlorooctadecyl sulfates. Weil J. K., Stirton A. J., Maurer E. W.; V. Esters from alpha-sulfonated fatty acids and sodium isethionate. Weil J. K., Bistline R. J., Jr, Stirton A. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, №3, 148—151; №6, 370—372 (англ.)

Часть IV. Соли кислых эфиров H_2SO_4, приготовленных из насыщ. высокомолекулярных спиртов, обладают недостаточной растворимостью в воде, а сульфирование ненасыщ. алкоголей требует применения спец. мер и сульфореагентов, чтобы этиленовые связи остались свободными. Цель данной работы заключалась в выяснении свойств кислых эфиров H_2SO_4 (и их солей), приготовленных из алкоголей, этиленовые связи которых насыщены хлором. В работе описаны условия хлорирования и свойства солей кислых эфиров H_2SO_4, полученных из хлорированных олеилового и элаидилового спиртов. Полученные продукты сульфировались хлорсульфоновой к-той и затем превращались в натриевые соли. Растворимость их в воде при 25° составляет 0,2%, а натриевых солей сульфированных спиртов, полученных каталитич. гидрогенизацией животных жиров, только ~0,02%. По своим поверхностно-активным свойствам и моющей способности натриевые соли из хлорированных спиртов сходны с натриевыми солями, полученными из сульфированного олеилового спирта.

Часть V. α-Сульфопальмитиновую к-ту приготовляют прибавлением по каплям 1,25 моля стабилизованного жидкого серного ангидрида в течение 30 мин. к перемешиваемому р-ру 0,78 моля пальмитиновой к-ты в 500 *мл* CCl_4. Смесь нагревают и перемешивают 1 час при 60—65°. Затем охлаждают до —15° и фильтруют. Дикислоту промывают CCl_4 и высушивают в вакуум-эксикаторе при ~20°. Выход 85%. α-Сульфостеариновую к-ту приготовляют таким же методом с выходом 88%. Для приготовления динатрий-2-сульфоэтил-α-сульфостеарата $C_{16}H_{33}CH(SO_3Na)CO_2C_2H_4SO_3Na$ смесь 0,2 моля α-сульфостеариновой к-ты, 0,207 моля изотионата натрия ($HOC_2H_4SO_3Na$) и 260 *мл* толуола перемешивают и нагревают при т-ре флегмы в течение 6 час. с удалением воды в виде азеотропа. Затем реакционную смесь охлаждают, разбавляют 200 *мл* 95%-ного этилового спирта и нейтрализуют 18 н. NaOH. Удаляют р-ритель и воду, остаток растворяют в горячей воде, р-р охлаждают и неэтерифицированную дикислоту удаляют в виде малорастворимой соли. Выход 56% после двухкратной перекристаллизации из спиртового р-ра. Таким же образом приготовляют сходные препараты из других жирных к-т. Были исследованы поверхностноактивные свойства и устойчивость в р-рах в присутствии солей кальция и тяжелых металлов. Часть III см. РЖХим, 1956, 5521. Ф. Неволин

2791. Современные распылительные башни для производства моющих средств. Маннек (Neuere Sprühtürme für die Waschmittelherstellung. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, №9, 220—225 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Дан обзор современных конструкций (приведены схемы) распылительных устройств и особенностей каждой из них для двух принципиально различных методов: вращающейся шайбы и форсунки. Кратко описаны вспомогательное оборудование, подготовка моющего состава перед распылением, режим распыления для получения частиц полой шаровидной формы и преимущество этой формы перед другими. Дано описание двух конструкций мельниц для тончайшего мокрого измельчения состава перед распылением. Отмечено, что получение шаровидных полых порошков достижимо посредством жестко установленной форсунки при подводе высушивающего воздуха, нагретого от 250 до 400°. Указано, что подвод горячего воздуха поточным и противоточным способами по отношению к высушиваемому в-ву дает порошки различного качества; поточный метод вследствие соприкосновения образующихся шариков с сильно нагретым воздухом вверху башни дает более легкий продукт с тонкими стенками, противоточный — более мелкие шарики с более прочными стенками. Г. Шураев

2792. Изотермы свойств мономолекулярных пленок, образованных арахиновой и бегеновой кислотами на кислотных и щелочных растворах. Дагерр (Contribution à l'étude des isothermes superficielles des couches monomoléculaires des acides arachidique et béhénique sur divers supports acides et alcalins. Daguerre Albert), Oléagineux, 1955, 10, №6, 393—396 (франц.)

Изучены свойства мономолекулярных слоев арахиновой и бегеновой к-т на HCl—кислоте разной конц-ии, на слабощел. р-рах и на дистилл. воде. Применены фосфатный и борнокислый буферы. Результаты отражены в таблицах и диаграммах. А. Марин

2793. Исследование вязкости некоторых сульфомыл в присутствии сернокислого калия. Ковалёва (Дослідження в'язкості деяких сульфомил в присутності сірчано-кислого калію. Ковальова А. Г.), Бюл. наук. студ. конференції 1954 року. Част. 2. Львів, Вид-во ун-ту, 1955, 63—65 (укр.)

Объектами исследования служили: 1) Na-соль дибутилнафталинсульфокислоты (некал), которая очищалась от примесей путем двойной перекристаллизации и 2) продукт конденсации β-сульфокислоты с формалином (лейканол), который осаждался спиртом из его водн. р-ра. Нейтр. электролитом служил х.ч. сернокислый калий. Вязкость исследованных продуктов при различных конц-иях определялась путем измерения продолжительности их вытекания в вискозиметре Оствальда при атмосферном давлении и 250° и вычислялась по ф-ле $\eta_p = \eta_b \cdot t_p \cdot d_p / t_b \cdot d_b$, где η_p и η_b — вязкость исследованного р-ра и воды при соответствующих т-рах t_p и t_b и плотности d_p и d_b. Установлено, что при одних и тех же конц-иях р-ров вязкость некала больше вязкости лейканола, вероятно, вследствие различной формы их мицелл в водн. р-рах. Присутствие незначительного кол-ва сернокислого калия не влияет на вязкость р-ров указанных сульфомыл, но конц-ии электролита, близкие к тем, при которых происходит высаливание этих мыл, резко повышают вязкость р-ров. Г. Фрид

2794. Растворимость синтетических моющих средств. Карабинос (Detergent solubility. Karabinos J. V.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, №6, 50—51 (англ.)

Изменение растворимости неионогенных моющих средств от прибавления фенола использовано для определения отношения гидрофобной части к гидрофильной в этих в-вах. Показано, что в случае однородной гидрофобной группы метод титрования неионогенных моющих средств р-ром фенола может быть использован, но не применим для определения длины полиоксиэтиленовой цепи в неизвестных продуктах. Ф. Неволин

2795. Измерение моющей способности методом стирки искусственно загрязненной ткани. Дил, Кроу (Detergency measurement using artificially-soiled cloths. Diehl F. L., Crowe J. B.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, №20, 677—680 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 5520.

2796. Оценка продажных алкилсульфатов. Крокетт (The evaluation of commercial alkyl sulphates. Crockett R. H.), J. Soc. Cosmetic, 1955, **6**, №2, 124—129 (англ.)

Алкилсульфаты в качестве примесей содержат свободные спирты, неорганич. сульфаты, неорганич. хлориды и воду. Дано подробное описание методов анализа детергентов, содержащих алкилсульфаты. Точность методов вполне удовлетворительна. Определение общего содержания жирных спиртов (С): навеску (25 *г*) кипятят с 200 *мл* 2 н. H_2SO_4 до тех пор, пока С не начнут отделяться быстро при взбалтывании в виде прозрачного слоя. После отделения от кислого слоя и 2-кратного промывания горячим 25%-ным солевым р-ром С взвешивают. Спирты, оставшиеся в колбе и в делительной воронке, извлекают эфиром, взвешивают отдельно и оба веса суммируют. Гидроксильные числа определяют, применяя ацетилирующую смесь, состоящую из 1 ч. $(CH_3CO)_2O$ + 3 ч. пиридина (при нагревании на водяной бане в течение 1,5 час.). Титруют в присутствии *н*-бутилового спирта с индикатором крезоловый красный-тимолевый синий (S. Siggia. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. N. Y., John Wiley and Sons, 1949, 3). Средний мол. вес С (а отсюда и алкилсульфата) подсчитывается по гидроксильному числу. Определение активного детергента проводится по ранее описанному методу (S. R. Epton, Nature, 1947, **160**, №7, 95) титрованием анионного в-ва катионным поверхностноактивным реагентом с применением хлороформа и водн. фазы с индикатором метиленовая синь и принимая за конец титрования момент достижения одинаковой окраски слоев. Свободные С определяют 2-кратной экстракцией бензолом из смеси в-ва с безводн. Na-сульфатом. После удаления р-рителя — остаток свободные С. Для определения неорганич. сульфатов навеску 12 *г* нагревают с C_2H_5OH и отделяют неорганич. соли. Последние после промывания спиртом определяют в виде $BaSO_4$. Неорганич. хлориды определяются титрованием р-ром $AgNO_3$. Воду определяют по методу Дина-Старка с ксилолом в присутствии олеиновой к-ты, предварительно высушенной при 140°. Э. Симановская

2797 Д. Изучение стойкости маргарина в процессе долговременного хранения. Пронякова В. М., Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1956

2798 П. Производство жира. Лидерс (Rendering fat. Leaders William M.) [Swift & Co.]. Канад. пат. 509110, 11.01.55

Жировая животная ткань обрабатывается при 66—82° превращенными в жидкое состояние (при обычных условиях газообразными) углеводородами (в случае пропана в течение 5 час. при соотношении 10 об. ч. пропана на 1 об. ч. ткани). При указанной обработке сопутствующие жиру в-ва, в частности окрашенные примеси, в жир не переходят и он получается чистым и бесцветным. В. Белобородов

2799 П. Стабилизация жиров для мыла. Блэк, Джонсон (Stabilization of fats for soap. Black Howard C., Johnson John H) [Swift & Co.]. Канад. пат. 515585, 9.08.55

Для получения стабильного мыла из низкосортного жирового материала уменьшают его окраску обработкой р-рителем, который затем должен отделиться в виде самостоятельной фазы. К жировой фазе прибавляют 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон, 2, 4, 6-три-*трет*-бутилфенол или другой фенольный противоокислитель для жиров, полученную смесь перерабатывают в мыло, к которому прибавляют противоокислитель из класса аминов. Г. Молдованская

2800 П. Полирующий восковой состав. Траслер (Polishing wax composition. Trusler Ralf B., [The Davis-Young Soap. Co.]. Пат. США 2715069, 9.08.55

Предлагается полирующий состав, состоящий из воска (карнаубского с кислотным числом 3—5 или китайского), растворенного и диспергированного в нефтяном р-рителе. 12,5—20% воска растворяется, остальная часть удерживается в р-рителе в виде суспензии. Г. Марголина

2801 П. Мыло для жесткой воды (Hard water soap) [Unilever Ltd]. Австрал. пат. 162482, 28.04.55

Патентуется мыльный порошок, содержащий ~50 вес. % производных ненасыщ. мылообразующих к-т в смеси с Na_2CO_3 или K_2CO_3 и Na_2HPO_4 или K_2HPO_4. При добавлении порошка к воде фосфат и карбонат должны раствориться раньше мыла. Г. Молдованская

2802 П. Мыльные смеси (Soap compositions) [Unilever Ltd]. Англ. пат. 725620, 9.03.55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 6, 673 (англ.)]

В целях устранения агломерации и ускорения растворимости в воде мыльных порошков, содержащих силикат, рекомендуется обдувать их углекислым газом так, чтобы на поверхности частичек мыла было ⩾ 1% двуокиси кремния. Ф. Неволин

2803 П. Способ стирки в жесткой воде мылом или другими моющими средствами. Мадсен (Förfaringssätt vid tvättning med hårt vatten och tvål eller andra tvättmedel samt medel för utförande av sådan tvätt. Madsen T. S.). Швед. пат. 138715, 7.01.53 [Svensk Tidskr. Industr. Rättsskydd., 1953, № 8, 357 (швед.)]

При применяемом в домашнем обиходе способе стирки мылом или жидким мылом в жесткой воде к р-ру мыла добавляют некоторое кол-во тонкоизмельченного кристаллич. или микрокристаллич. углекислого кальция и (или) углекислого магния, а также соду в кол-ве, препятствующем р-ции между мылом и $CaCO_3$ и (или) $MgCO_3$. И. Рез

2804 П. Улучшение состава мыла (Perfectionnements aux compositions de savon) [Unilever N. V.]. Франц. пат. 1081365, 20.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 589 (франц.)]

Новый детергент в брусках или кусках содержит мыло (в качестве главного компонента), неионный детергент (НД) (напр., производное окиси полиэтилена) анионный детергент (АД), не являющийся мылом (сульфаты жирных спиртов или алкиларилсульфонаты, напр. лаурилсульфат), поверхностноактивное в-во, не образующее ионов, не являющееся детергентом, слабо растворимое в воде, содержащее гидрофобный углеводородный радикал и группу OH или — $CONH_2$. Это может быть простой эфир алкилфенола и многоатомного спирта (напр., *n*-октилфениловый эфир *трет*-триэтиленгликоля), кислый эфир глицерина и жирной к-ты с 10—18 атомами С (напр., монолауринат глицерина), алканоламид жирной к-ты с 10—18 атомами С (напр., монопропанолстеариламид), или амид жирной к-ты с 10—18 атомами С (напр., амид лауриновой к-ты). Патентуемый детергент содержит 15—40% НД и 0% АД или 3% НД и 15—30% АД. В. Красева

2805 П. Усовершенствование процессов приготовления поверхностноактивных агентов. Джэксон, Лундстед (Perfectionnements apportés aux procédés pour la préparation d'agents tensio-actifs. Jackson Donald R., Lundsted Lester B.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Франц. пат. 1072304, 10.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 319 (франц.)]

Новые поверхностноактивные в-ва общей ф-лы $Y[-C(R^1R^3)-C(R^2R^4)-O-]_nX$, Y — радикал органич. соединения RH, R — составлен из нескольких алифатич. или ароматич. групп, возможно замещенных. В составе радикала имеется только один атом активного водорода, способного взаимодействовать с окисями α- и β-алкиленов. R^1, R^2, R^3 и R^4— атомы водорода, из которых, по крайней мере, один должен быть замещен на алифатич. или ароматич. радикал. X — гидрофильная группа, усиливающая растворимость в воде. Е. Кабошина

2806 П. Приготовление неионогенных моющих средств из окисленного парафина и окиси олефинов. Невисон, Грисингер (Production of nonionic detergents from oxidized wax and olefin oxide. Nevison Joher A., Griesinger William K.). [The Atlantic Refining Co.]. Канад. пат. 507326, 16.11.54

Окисленный (как обыкновенно, неполностью) парафин вводят в р-цию с 10—15 *экв* окиси этилена при 190—218°. По окончании р-ции массу обрабатывают достаточным кол-вом парафиновых углеводородов, кипящих между 38° и 205°, для растворения неокисленного парафина. Отделяют неокисленный парафин, растворенный в углеводородах. Окисленный, водорастворимый продукт растворяют в жидком ароматич. р-рителе, отделяют р-р от нерастворимых загрязнений и отгоняют ароматич. р-ритель из очищ. продукта. Неокисленный парафин после освобождения его от растворителя снова вводят в процесс окисления. Ф. Неволин

2807 П. Смеси моющих веществ, содержащие добавки, предотвращающие слеживаемость. Льюис, Серл (Detergent composition containing caking preventive. Lewis Allen H., Searle Donald F.) [California Research Corp.]. Пат. США 2709684, 31.05.55

Слеживаемость (в условиях жаркого и влажного климата) сыпучих синтетич. моющих в-в, напр., Na-солей алкилбензолсульфокислот (А) в их смесях с неорганич. компонентами (Б), напр., с Na_2SO_4, значительно уменьшается при добавке к ним Na-соли монооксибензолсульфокислоты (I) в кол-ве 1—10% от веса А + Б, при содержании А (в смеси А + Б) 10—95%. А содержат цепь из 9—18 атомов С, предпочтительно полипропиленбензол (12—15 атомов С). К смеси 297 *г* А и 3 *г* C_6H_5OH медленно добавляют в течение 45 мин. при 30° и перемешивании 307 *г* 20%-ного олеума, нагревают до 45° и продолжают перемешивание еще 3 часа. Реакционную массу вливают в р-р 212 *г* NaOH в 1000 *г* воды, перемешивая и поддерживая т-ру 37—49°. Добавляют 386 *г* Na_2SO_4 для установления отношения Б : А = 60 : 40. Полученный шламм сушат на вальцовой сушилке. При испытании во «влажной камере» слеживаемость полученного продукта 10%. В тех же условиях слеживаемость контрольной пробы без сульфофенола 65%. В качестве компонента Б вместо Na_2SO_4 могут быть также применены Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, Na-триполифосфат, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и NaCl. I может быть введена в смесь А + Б и непосредственно механич. путем. Кроме полипропиленбензола, применяют полибутиленбензол и продукт конденсации хлорированного керосина с бензолом. Б. Мерков

2808 П. Улучшение свойств сыпучих смесей моющих веществ. Льюис, Стейнер (Improved solid particulate detergent compositions. Lewis Allen H., Stayner Richard D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2709687, 31.05.55

Слеживаемость в условиях жаркого и влажного климата сыпучих синтетич. в-в, напр., Na-солей алкилбензолсульфокислот (А) в их смесях с неорганич. компонентами (Б), напр., с Na_2SO_4, значительно уменьшается при добавке к смеси А + Б Na-солей насыщ. C_1—C_6 алифатич. сульфокислот (предпочтительно соответствующих по мол. весу этансульфокислоте) или солей алициклич. сульфокислот (напр., циклогексансульфокислоты) в кол-ве 0,5—10% (лучше 1—5%) относительно суммы А + Б. В качестве А применяют Na-алкилбензолсульфонаты C_9 — C_{18} (предпочтительно полипропилен C_{12} — C_{15} или продукт алкилирования бензола хлорированным керосином), а в качестве Б, кроме Na_2SO_4, также Na_2SiO_3, Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, Na-триполифосфат. Б. Мерков

2809 П. Состав моющих средств. Мак-Доналд (Detergent composition. McDonald Louis). Пат. США 2697695, 21.12.54

Патентуется непенящаяся моющая смесь для механич. мытья и стирки, состоящая (в %) из 70—90 мыла, приготовленного из высокомолекулярных жирных к-т, 2,5—5 неионогенного поверхностноактивного в-ва, 0,5 анионного синетич. моющего средства и 0,1—1 эмульсии не растворимой в воде этилцеллюлозы, содержащей на каждый остаток глюкозы 2—4 этоксигруппы. Ф. Неволин

2810 П. Паста для мытья рук. Кнюлле (Handwaschpaste. Knülle Karl). Пат. ФРГ 927647, 12.05.55

Патентуется паста для мытья рук с включением в нее водорастворимых крупинок, которые состоят из солей щел. металлов, напр., соды, сульфата натрия и др.

Твердые крупинки этих солей возникают в пасте в процессе ее изготовления. Пример: смешивают 4% жирных к-т, 10% щел. карбоната, 36% щел. сульфата, который находится частично в виде р-ра, 5% детергента, напр., алкилсульфоната, 9% вазелинового или веретенного масла, 4% р-рителя и 32% воды. Основа пасты, кроме щелочей и жирных к-т, может содержать такие в-ва, как сульфаты спиртов жирного ряда, в данном случае, при дальнейшей добавке эмульгаторов и (или) р-рителей. Аппарат для получения пасты имеет двойные стенки, а мешалка соскабливает со стенок возникающие при охлаждении кристаллы и перемешивает их с пастообразной массой. Л. Фрейдкин

2811 П. Пастообразное моющее средство. Шиммельшмидт, Линке (Pastenförmige Waschmittel. Schimmelschmidt Kurt, Linke Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 928062, 23.05.55

Способ получения пастообразных моющих средств однородной структуры состоит в том, что к конц. р-рам или пастам алкиларилсульфонатов, как таковых, или в смеси с другими моющими средствами прибавляют полиалкилированные ароматич. углеводороды, которые имеют, по меньшей мере, один алкильный остаток с 8—13 атомами С. Пример: 1000 вес. ч. 60%-ной пасты натриевой соли алкилбензолсульфокислоты, полученной сульфированием смеси алкилбензолов с т-рой кип. 110—180°, смешивают с 600 вес. ч. полиалкилбензола с вязкостью 1830 *спуаз* (кубовый остаток с т-рой кип. >210° при получении вышеназванной алкилбензольной смеси), при нагревании, причем испаряется до 80 ч. воды. Получают 1520 вес. ч. мягкой пасты, которую можно расфасовывать в тюбики при ~ 20°. Л. Фрейдкин

2812 П. Приготовление универсальных моющих смесей (Preparing all-purpose detergent compositions) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Англ. пат. 723925, 16.02.55 [Perfeum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 6, 673 (англ.)]

Патентуется моющее средство, применение которого эффективно как в мягкой, так и жесткой воде. Жиры смешивают с анионактивными или неионогенными моющими средствами. Эту смесь обрабатывают при перемешивании щелочью в присутствии воды для омыления жиров. Затем смесь охлаждают. Такие моющие средства могут выпускаться в виде кусков или порошков. Ф. Неволин

2813 П. Бактерицидные очищающие средства. Дейвис, Франсис, Кей, Роз, Суэйн (Detergent and/or bactericidal compositions. Davies G. E., Francis J., Kay E., Rose F. L., Swain G.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 710105, 9.06. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1639 (нем.)]

Патентуются бактерицидные очищающие средства, содержащие *бис*-бигуаниды общей ф-лы —A—NH—C(=NH)—NH—C(=NH)—NH—X—NH—C(=NH)—NH—C(=NH)—NH—B—, где A и B—ароматич. ядра, а X—углеводород или диалкоксибензольный остаток, содержащий < 15 атомов С, напр. 1,6-*бис*-(N_1, N^1_1-*n*-хлорфенилбигуанидо N_5, N^1_5)-гександигидрохлорид. М. Лимоник

См. также: Исслед. оливкового масла 1485. Детергенты 1784, 1818, 1820, 1827. Парафины, церезин и озокерит, исслед. и очистка 1941—1943.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

2814. Химическая переработка сахарозы. Хасс (Sucrochemistry. Hass H. B.), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 4, 39—41 (англ.)

Обзор

2815. Сахарная промышленность Чехословакии в 1945—1955 гг. Гойдем (Deset let cukrovarského prumyslu. Hojdem B.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 5, 105—107 (чеш.)

2816. Причины повышенного содержания сахара в кормовой патоке на Жердевском сахарном заводе. Флейшман Л. Е., Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 23—27

Анализ результатов работы з-да показал, что при переработке подвяленной свеклы и при переработке хвостиков потери сахара в кормовой патоке, выраженные в процентах к весу свеклы, будут бо́льшими, чем при условии поступления свеклы нормального качечества. Г. Бенин

2817. Образование двойных соединений сахарозы. Часть I. Келли (Sucrose double compound formation. Part I. Kelly F. H. C.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 689, 128, 129 (англ.)

Изучение образования соединений сахарозы с щел. и щел.-зем. металлами представляет интерес как с точки зрения теории патокообразования, так и при извлечении сахара из мелассы методом сепарации. Дан обзор литературы по получению соединений сахарозы с NaCl, NaBr, NaJ, CaO, SrO и BaO. Библ. 12 назв. Г. Бенин

2818. По поводу статьи А. Н. Шакина и Г. С. Бенина. Василевский К. И., Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 12—13

Актуальность выдвинутых Шакиным и Бениным вопросов, касающихся реконструкции сахарной пром-сти (РЖХим, 1956, 66892), подтверждается примером, взятым из практики работы Больше-Грибановского сахарного завода. Г. Бенин

2819. Баланс азота при диффузии сахарной свеклы при низкой темпеатуре с применением сернистого газа по сравнению с диффузией при высокой температуре. Берсма, Уотерман (Nitrogen balance in the diffusion of sugar beets at low temperature with sulphur dioxide, and at high temperature. Bersma R. N., Waterman H. I.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 1, 28—31 (англ.)

Диффузионный сок, полученный при 40° с добавлением 0,3% SO_2, содержал меньше белковых в-в, чем сок, полученный по обычному методу при 70—80°, содержание аминокислот и бетаина в обоих соках оказалось примерно одинаковым; жом при холодной диффузии имел бо́льшую питательную ценность. При применении диффузионного аппарата непрерывного действия колонного типа, в котором стружка претерпевала измельчение в диффузионном соке, обнаружено более высокое содержание белковых в-в при работе при низкой т-ре с SO_2 по сравнению с работой при высокой т-ре без применения SO_2. Аминокислоты выделялись при помощи ионита, причем перед пропуском сока через колонку с ионитом диффузионный сок обрабатывался основным уксуснокислым свинцом; в элюате идентификация аминокислот производилась при помощи двухразмерной хроматографии на бумаге и нингидрина; для разделения глутаминовой к-ты, аспарагиновой к-ты, серина, глицина, аспарагина, глутамина, треонина, пролина, аланина, тирозина, γ-аминомасляной к-ты, валина с фенилаланином и лейцинов применяли р-р: 80%-ный фенол с *втор*-бутанолом-муравьиная к-та-вода (75 : 15 : 10); для разделения валина, фенилаланина, лейцина и изолейцина применяли р-р: четвертичный бутанолметилэтилкетон-вода (4 : 4 : 2) и четвертичный бутанол-метанол-вода (4 : 5 : 1); бетаин выделялся при помощи ионита марки «Zeocarb 215». Г. Бенин

2820. Глубокая очистка сока ионитами. Бенин Г. С. Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 56—61

Из-за низкой кислотоемкости анионита марки АН-1 (эспатит ТМ) подвергать очистке ионитами более 50%

сока 2-ой сатурации, получающегося на свеклосахарном з-де, не представляется возможным. Хорошие результаты были получены в лабор. условиях при применении схемы: катионит марки КУ-1—анионит марки ЭДС-10; еще лучшие результаты дает схема очистки сахарного р-ра: катионит марки КУ-2 — анионит марки ЭДС-10. Опыты показали, что анионит марки ЭДЭ 10 не может быть использован в реверсивной схеме: анионит — катионит, так как основность анионита ЭДС-10 недостаточна для полного расщепления солей. Преимуществом анионита ЭДС-10 является и то, что регенерация его осуществляется NH_4OH. Дается описание заводской схемы очистки ионитами сока 2-ой сатурации. Г. Бенин

2821. **Заводка кристаллов при помощи пасты. Микрочастицы в качестве центров кристаллизации при варке низкодоброкачественного утфеля. Аппельбум** (Fondant graining. A micro-grain for low-grade massecuite seeding. Appelboom A. F. J., Jr), Internat. Sugar J., 1956, **58**, № 688, 99-101 (англ.)

Опыты показали, что, применяя пасту для заводки кристаллов при варке утфеля, можно получить несколько лучший кристалл, чем при обычном для з-дов Гвианы способе варки. Для приготовления пасты р-р, содержащий 500 *г* белого сахара или высокодоброкачественного сахара-сырца, сгущают до 60% сухих в-в, фильтруют и кипятят в медном сосуде до тех пор, пока т-ра не достигнет 116°; после чего добавляют 140 *г* инвертированного сиропа, содержащего 84% сухих в-в, и вновь кипятят 1—2 мин., пока т-ра не достигнет 116°. Затем содержимое сосуда переводят в эрленмейеровскую колбу 2000 *мл*, охлаждают на воздухе до 75° и переводят в чашку, помещенную в холодильнике с проточной водой, и охлаждение ведут при перемешивании. Полученная паста, содержащая очень маленькие кристаллы, расфасовывается в герметически закрываемые банки, в которых она может храниться несколько недель. Г. Бенин

2822. **Простой метод определения фентиазина в мелассе. Франсис** (A simple method for the determination of phenothiazine in molasses. Clewiston chemist opens new field for molasses. Francis Philip S.), Sugar J., 1956, **18**, № 10, 35—36 (англ.)

Меласса тростниковосахарных з-дов применяется для приготовления медикамента, в котором фентиазин (I) в виде тонкой пудры суспендирован в мелассе. Для быстрого колич. определения **I** в мелассе предложен метод, состоящий из отделения **I** из разб. медикамента при помощи медицинской центрифуги (2000 об/мин), растворения осадка в ацетоне, выпаривания части полученного р-ра до сухого осадка, растворения осадка в этиловом спирте, обработки р-ра бромной водой и определения степени окраски р-ра с помощью фотоэлектрич. колориметра. Г. Бенин

2823. **О качестве тростника для сахарных заводов. Досс, Варма** (Quality of cane what sugar factories want. Doss K. S. G., Varma N. C.), Indian Farming, 1955, Suppl. Sugarcane, **29**, 31—33 (англ.)

Рассмотрено влияние физ. состояния и хим. состава сахарного тростника на проведение процессов произ-ва — извлечения сока, очистки и выпаривания сока, кристаллизации и качество сахара. Г. Бенин

2824. **Предварительная дефекация тростниковосахарных соков. Байков** (Predefecation of sugar cane juices. Baikow V. E.), Sugar, 1956, **51**, № 4, 39—40 (англ.)

Отмечается необходимость тщательного контроля станции очистки тростниковосахарного сока и предварительного подбора оптимальных условий при обработке сока CaO (кол-во, т-ра, время контакта) и P_2O_5, в зависимости от качества несахаров. Г. Бенин

2825. **Применение горячей дефекации на тростниковосахарном заводе обеспечивает получение чистого сока высокой доброкачественности. Паган-Карло, Моралес** (Hot liming at Puerto Rican central yields clear juice of high purity. Pagan-Carlo C., Morales E. J.), Sugar, 1955, **50**, № 2, 39—40, 59 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 45304

2826. **Нейтрализация щелочного сока при применении новой техники очистки тростниковосахарного сока. Шаха, Бхаттачария, Рао** (Neutralisation of alkaline juice in the new technique of cane juice clarification. Saha J. M., Bhattacharya H. C., Rao K. H.), Indian Sugar, 1956, **5**, № 12, 685—686 (англ.)

Новая схема очистки предусматривает, что щел. сок, полученный после одновременной обработки тростниковосахарного сока CaO и SO_2 и затем только CaO с целью доведения pH до 10,5—11,0 и фильтрации, нейтрализуется суперфосфатом; при таком способе работы при выпаривании сока имеет место падение pH сока на 0,6—1,0. Опыты показали, что, если нейтр-цию сначала производить суперфосфатом, а затем SO_2, то падение pH сока при выпаривании можно довести до 0,2. Г. Бенин

2827. **Аминокислоты в соке и мелассе тростниковосахарного производства. Ковкабань, Бинкли, Вулфром** (Amino acids in cane juice and cane final molasses. Kowkabany G. N., Binkley W. W., Wolfrom M. L.), J. Agric. and Food Chem., 1953, **1**, № 1, 84—87 (англ.)

2828. **Технологическая схема сахарного завода с обессахариванием патоки баритовым способом. Могильный Е. А.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 16—23

Описана технологич. схема з-да Джонстаун (США), на котором применяется баритовый способ извлечения сахара из патоки (мелассы) и обжиг $BaCO_3$ производится во вращающихся печах. Г. Бенин

2829. **Оценка бескамерных диффузоров непрерывного действия. III. Брюнихе-Ольсен** (Evaluation of non-cell-divided continuous diffusers: III. Bruniche-Olsen H.), Sugar, 1954, **49**, № 6, 40—44 (англ.)

Приведено описание и результаты работы в 1953 г. двух диффузоров непрерывного действия системы Брюнихе-Ольсена на сахарных з-дах Дании (I, II ч. см. Sugar, 1952, Febr., Nov.) Г. Бенин

2830. **Критериальные формулы теплоотдачи при кипении утфеля. Попов В. Д.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 197—201

Обобщены опыты по теплоотдаче при кипении р-ров, содержащих твердую фазу. Для расчета коэфф. теплоотдачи от поверхности нагрева к кипящему утфелю 1-го продукта и рафинадному утфелю рекомендуется критериальное ур-ние: $Nu \cdot Pr^{0,3} \cdot e^{0,2\,[K_p(100-K_p)]^2} = 54\,Tл^{0,6}$, где Nu — критерий Нуссельта, Pr — критерий Прандтля маточного р-ра, e — основание натуральных логарифмов, Kp — процентное весовое содержание кристаллов в утфеле, $Tл$ — критерий, введенный Тулубинским. Г. Бенин

2831. **Коэффициент теплоотдачи при кипении сахарного раствора на горизонтальной поверхности. Попов В. Д.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 191—196

Изложены результаты лабор. опытов по теплоотдаче при кипении сахарных р-ров конц-ии от 40—78% сухих в-в в условиях свободной конвекции и методика обобщения этих результатов. Г. Бенин

2832. **Смачивание поверхности нагрева сахарными растворами. Демчук Г. С.** Тр. Киевск. технол. ин-та, пищ. пром-сти, 1955, № 15, 212—216

Количественное определение смачиваемости поверхности нагрева, представляющее интерес при исследовании процессов парообразования и теплоотдачи к кипящим р-рам, может быть выполнено путем вычисления работы адгезии (Атж) по ф-ле: $A_{тж} = A_{ж} \cos^2 \Theta/2$, где $A_{ж}$ — работа когезии, определяемая через поверхностное натяжение на границе сахарного р-ра и пара по ф-ле Попова В. Д.; Θ — краевой угол смачивания сахарного р-ра с поверхностью нагрева. Предложена методика и экспериментально определены значения Θ для сахарных р-ров различной конц-ии и доброкачественности на нескольких поверхностях нагрева, а также вычислены значения работы адгезии, различных по конц-ии чистых сахарных р-ров к стальной поверхности нагрева. Г. Бенин

2833. Режим работы на фильтрпрессах и его влияние на скорость фильтрации и потери сахара. Вилянский И. Л., Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 27—33

Установлено, что с увеличением давления сока 1-й сатурации P при фильтрации его через фильтрпрессы скорость фильтрации возрастает на величину $P^{0,72}$, но повышать давление выше 2 *ат* не рекомендуется; в зависимости от времени работы з-да предлагается стирку фильтрпрессных салфеток производить в сентябре — октябре через 15 суток, ноябре — через 10 суток и декабре — январе — через 7 суток; оптимальная т-ра сока 1-й сатурации при фильтрации принимается в 90°, а промойной воды 60°. Приведены также известные мероприятия по улучшению работы фильтрпрессов. Г. Бенин

2834. Температурное поле вакуум-аппарата с подвесной кольцевой камерой. Гаряжа В. Т., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 217—223

Измерение т-р с помощью термопар, размещенных в различных точках кипящей массы утфеля 2-го продукта внутри вертикального вакуум-аппарата с кольцевой подвесной камерой, показало, что в узких кольцевых щелях камеры имеет место значительный перегрев утфеля, для устранения которого рекомендуется применять кипятильные трубы или кольцевые щели с размером $\geqslant$ 100 *мм*. Г. Бенин

2835. Измерение и автоматический контроль плотности растворов. Линфорд (Measurement and automatic control of liquid density. Linford A.), Sugar, 1954, 49, № 7, 45—48, 50 (англ.)

Описаны принципы устройства приборов для непрерывного определения плотности сахарных р-ров и известкового молока с учетом влияния т-ры; часть приборов для этой цели основана на гидростатич. принципе — определение разности давления при пропускании сжатого воздуха через трубки, погруженные в испытуемый и эталонный (вода) р-ры; другая часть приборов относится к поплавковому типу. Г. Бенин

2836. Содержание левоглюкозана в гидролизатах кукурузного крахмала. Оу, Роуэр (Presence of levoglucosan in cornstarch hydrolyzates. Ough Lee D., Rohwer Robert G.), J. Agric. and Food Chem.,1956, 4, № 3, 267—271 (англ.)

Опытами гидролиза кукурузного крахмала в лабор. и заводских условиях, в которых изменяли конц-ию крахмала (0,75—31,9%) и HCl (0,016 н.—0,046 н.) и определяли количественно хроматографией на бумаге изменения углеводного комплекса, установлено постоянное присутствие в гидролизатах левоглюкозана (1,6—ангидро-α-глюкоза) в кол-ве 2,3%, указывающее на то, что при кислотном гидролизе не происходит полного осахаривания крахмала до α-глюкозы. Из других компонентов гидролизатов найдены: 5-гидроксиметил-2-фуральдегид, глицерин, ксилоза, арабиноза, фруктоза, изомальтоза и гентиобиоза. Н. Баканов

2837. Изучение метода определения редуцирующих сахаров. III. Критика метода Блома — Ростеда, усовершенствовавшего метод Лейне — Эйнона 2. IV. Модифицированный метод Блома. Мацуо, Мацуи (還元素の定量.第3報Blom-Rested法の検討.2.特に醤油の直糖定量への應用.還元糖の定量.第4報.Blom變法の提唱. 松尾義之, 松井治二郎), 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 4, 135—139; № 7, 298—300 (япон.; рез. англ.)

III. Изучено влияние различных в-в на определение редуцирующих сахаров методом Блома. Установлено, что NaCl не оказывает влияния на ход анализа; цистин является одним из положительно действующих в-в. В присутствии кислых гидролизатов белков сои метод Блома дает завышенные, а микрометод Бертрана — заниженные данные; метод Лейне в этом случае не пригоден, так как гидролизаты не дают возможности правильно определить конец титрования. Метод Блома рекомендован для определения редуцирующих сахаров в соевом соусе, он дает возможность легко наблюдать конец титрования, результаты анализов хорошо согласуются между собой.

IV. Для усовершенствования метода Блома предложен специально сконструированный стеклянный прибор для титрования, позволяющий с большей точностью устанавливать конец титрования. Кол-во сахара вычисляется без применения таблиц для пересчета по ф-ле: конц-ия сахара (*мг* на 100 *мл*) = *K*/титр сахаров в *мл*. Коэфф. пересчета (*K*) для глюкозы 1541, *K* для других редуцирующих сахаров приведены в таблице. Ошибка метода при определении глюкозы ±1,6%, применимость метода при конц-ии глюкозы 60—160 *мг* на 100 *мл*. Предлагаемый метод дает следующие значения редуцирующей способности моносахаридов сравнительно с глюкозой: глюкоза 100, манноза 92, галактоза 90, арабиноза 95, ксилоза 104, фруктоза 106. Часть II см. РЖХим, 1956, 60053. В. Гурни

2838. Влияние следов меди и глицина на потемнение патоки при нагревании. Дешрейдер (Influence de traces de cuivre et de glycine sur les colorations du sirop de glucose chauffé. Deschreider A. R.) Rev. ferment. et inds aliment, 1954, 9, № 1, 25—36 (франц.)

Испытания проводились с 50%-ными р-рами чистой глюкозы при нагревании их с обратным холодильником 10 и 24 час. в отсутствие и присутствии SO_2. Глицин вводился из расчета: 225—150 и 75 *мг* азота на 1 *кг*; медь добавлялась в виде водн. р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ из расчета 10, 20 и 40 *мг/кг*. При отсутствии SO_2 чистый глюкозный сироп при нагревании желтеет, вследствие пиролиза и образования оксиметилфурфурола (I), что связано с pH среды; аминный азот (AA) частично реагирует с глюкозой и образует темные продукты, сопровождающие I. Следы Cu также играют роль в потемнении глюкозного сиропа. При pH ~ 2,5 возрастающее кол-во Cu способствует пожелтению, свойственному I. При pH 5—6, в присутствие AA, Cu задерживает потемнение. Неблагоприятное действие Cu начинается при 10 *мг/кг* и более. В присутствие SO_2 следы Cu вызывают пожелтение и побурение глюкозных сиропов при нагревании. В отсутствие AA при pH 3 Cu ускоряет образование желтого комплекса I; при pH 5,25 и в присутствии AA потемнение тормозится. Cu может быть причиной образования красноватой или черновато-коричневой окраски от образования Cu_2O, когда отсутствует SO_2 и присутствует AA. Сохранение pH 3 во время нагревания, присутствие SO_2, отсутствие AA и Cu — условия, обеспечивающие бесцветность патоки. Б. Кафка

См. также: Рост кристаллов сахарозы 278. Деминерализация сахарных р-ров ионообменниками 52Бх.

Колич. колориметрич. опред. сахарозы 75Бх. Исслед. сточных вод сахарной пром-сти 1853. Известковые печи 1657, 1658, 1661. Пектины 978Бх. Химия альгиновых к-т 1175

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов*

2839. **Улучшение условий труда на дрожжевых заводах. Томечек** (Zlepšenie pracovného prostredia v droždiarni. Tomeček Ladislav), Kvasný průmysl., 1956, 2, № 6, 129—131 (словац.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Выдвинуто предложение, предусматривающее повышение выхода продукции на дрожжевых з-дах и включающее улавливание спирта из отходящих газов. Помимо своего экономич. значения, предлагаемое мероприятие способствует также улучшению условий труда, благодаря удалению из цехового помещения вредного для здоровья CO_2. Г. Ошмян

2840. **Рациональное использование дрожжевого чана. Кшижаняк** (Racjonalne wykorzystanie kadzi drożdżowniczej. Krzyzniak Dionizy), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 5, 163—164 (польск.)

Рассматривается влияние факторов интенсивности аэрации, кол-ва засевных дрожжей, степени разбавления патоки и продолжительности брожения на выход дрожжей. Указывается, что повышение выхода дрожжей с 1 *м*³ производственной посуды может быть достигнуто либо путем сокращения продолжительности брожения, либо путем применения более конц. сусла. С повышением конц-ии сусла и снижением кол-ва засевных дрожжей следует увеличить кол-во подводимого к суслу воздуха. Г. Ошмян

2841. **Производство спирта в СССР. Урбан** (Výroba lihu v SSSR. Urban Jaroslav), Kvasný prumyls, 1956, 2, № 5, 97—98 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

2842. **Некоторые технические вопросы производства спирта. Скибневский** (Niektóre zagadnienia techniczne w gorzelnictwie przemysłowym. Skibniewski Czesław), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 5, 198—200 (польск)

Перечень вопросов переработки мелассы на спиртовых з-дах Польши, обсужденных на технич. конференции в Рацибуже в октябре 1955 г. Г. Ошмян

2843. **Изучение несбраживающихся сахаров. V. Образование сахаров при действии ферментов плесневых грибов на мальтозу. Сибасаки, Асо. VI. Образование изомальтозы из глюкозы при действии ферментов плесневых грибов. Сибасаки** (非醗酵性糖に關する研究. 第 5 報. 各種糸狀菌酵素による maltose からの生 成糖類及び其の分解に就て. 柴崎 一雄, 麻生清. 第6 報. glucose から isomaltose の生成 に就て. 柴崎一雄), 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 8, 311—315: № 9, 354—356 (япон.; рез. англ.)

V. При действии на буферные р-ры мальтозы фильтратов культур плесневых грибов в течение 74 час. при 55° получен ряд несбраживающихся сахаров. Методом хроматографии на бумаге установлено присутствие сакэбиозы, койябиозы, изомальтозы, панозы, декстрантриозы и 2—3 олигосахаридов. Те же сахара получены при действии на мальтозу ацетоновых препаратов из мицелия 8 различных грибов. При действии ацетоновых препаратов, а также на поверхности мицелия изомальтоза расщеплялась до глюкозы.

VI. При действии на буферные р-ры глюкозы фильтратов культур плесневых грибов (*Aspergillus niger* sp.) в течение 72 час. при 55° получено несколько сахаров. Методом хроматографии на бумаге установлено присутствие изомальтозы (3%), сакэбиозы и койябиозы (суммарно 0,79%). Получен октаацетат изомальтозы, выделенной из реакционной смеси, т. пл. 143-145° и фенилозазон с т. пл. 206—208°. Часть IV см. РЖХим, 1956, 73441. В. Гурин

2844. **Автоматизация процесса непрерывного разваривания сырья. Зворыкин В. В.**, Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 19—21

Описана частично внедренная схема автоматич. контроля и управления непрерывным технологич. процессом подготовки, разваривания и осахаривания зернового и картофельного сырья в спиртовом произ-ве. Все приборы автоматич. контроля и регулирования процессов блокировки и сигнализации сосредоточены на центральном щите. Предусмотрена возможность перехода от автоматич. управления на ручное и обратно при помощи универсальных переключателей, расположенных на щите. Г. Ошмян

2845. **Производство спирта методом брожения. Герман** (Fermentacyjne metody produkcji spirytusu. Herman A.), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 6, 198—200 (польск.)

Краткое изложение основ спиртового брожения и уточнение размеров непроизводительных трат сахаров в зависимости от применяемого метода произ-ва. Г. Ошмян

2846. **Непрерывный способ приготовления паточного затора на заводах бродильной промышленности. Томишек** (Kontinuální příprava melasové zápary v kvasném průmyslu. Tomišek Jiří), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 2, 33—35 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Предварительное сообщение об устройстве для непрерывного приготовления паточного затора на дрожжевых з-дах и установках непрерывного брожения, способствующих полной автоматизации производственных процессов. Г. Ошмян

2847. **О кислотности бражек при непрерывном брожении. Яровенко В. Л.**, Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 7—10

Изучалась стойкость к инфицированию отдельных полупродуктов переработки крахмалистого сырья в условиях спиртового произ-ва. Установлено, что нарастание кислотности зависит от природы каждого испытуемого полупродукта и продолжительности его выдержки и сбраживания. Наиболее устойчивым к нарастанию кислотности оказалось осахаренное сусло, что объясняется относительно высокой т-рой его выдержки (55—56°). Весьма ограниченной устойчивостью к нарастанию кислотности обладают солодовое молоко, а затем бражка. Основное развитие посторонней микрофлоры происходит в периоды взбраживания и главного брожения, когда в бродящем сусле содержится мало дрожжей и спирта. Для предупреждения развития инфекции рекомендуется систематически удалять промывкой оборудования и трубопроводов остатки солодового молока, осахаренного сусла и бражки и производить профилактич. стерилизацию аппаратуры паром. Г. Ошмян

2848. **Силиконовые пеногасители. Жижка, Бетка** (Silikonové odpěňovače. Žižka Jaroslav, Betka Jaroslav), Kvasný průmysl., 1956, 2, № 6, 131 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Рекомендуется использование силиконов в качестве пеногасителей в бродильной пром-сти. Г. Ошмян

2849. **Автоматизация одноколонных брагоперегонных аппаратов. Аронович В. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 78—90

Разработана схема автоматизации одноколонного брагоперегонного аппарата. В качестве параметров регулирования приняты: 1. Крепость выходящего спирта по т-ре водноспиртовых паров при выходе из

дефлегматора, в зависимости от которой температурный регулятор воздействует на мембранный клапан (МК), регулирующий подачу острого пара к бражному насосу. 2. Производительность аппарата по давлению водноспиртовых паров в пространстве между бражной и спиртовой колонной, в зависимости от которого дифманометр воздействует на МК, регулирующий поступление пара на перегонку. 3. Давление пара в трубопроводе, идущем из котельной, изменения которого воздействуют на МК, регулирующий поступление пара из котельной. Установка регуляторов т-ры спирта перед контрольным снарядом и сигнализатора переполнения бражной колонны не является обязательной при данной схеме. Применение схемы не рекомендуется при наличии частых остановок аппарата и при отсутствии возможности непрерывной подачи пара, давлением не ниже 2,2—2,5 *кг/см²*, в случае использования паровых плунжерных насосов. Судя по результатам работы 5 брагоперегонных аппаратов, перевод на автоматич. управление обеспечивает: заметное повышение производительности аппаратов, прекращение перебросов бражки в спиртовую колонну, повышенный и устойчивый отбор сивушных масел, получение кондиционного спирта, миним. потери спирта в отходящей барде и облегчение труда аппаратчика. Наиболее целесообразно осуществление схемы на з-дах, перерабатывающих патоку. Г. Ошмян

2850. О возможности применения насадочных колонн для перегонки и ректификации спирта. Стабников В. Н., Цыганков П. С., Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 4—7.

Опытными перегонками паточной бражки в эмульгационном режиме на насадочной колонне с внутренним диам. 225 *мм* установлено, что хорошее вываривание спирта из бражки, при незначительном перерасходе пара против расчетного его кол-ва, обеспечивается при использовании 500-*мм* слоя насадки из фарфоровых колец размером 25×25×3 *мм* и расположенного над ним 6500-*мм* слоя деревянной реечной насадки. Давление греющего пара для насадочной колонны должно быть на 1500—2000 *мм* вод. ст. выше, чем для тарельчатой. Перегонкой зерно-картофельного спирта-сырца среднего качества на насадочной колонке диам. 50 *мм* установлено, что для вываривания головных примесей из 40%-ного спирта-сырца вполне достаточен 975-*мм* слой насадки из стеклянных колец размером 8×6, 3×0,9 *мм*, что соответствует 7,5 теоретич. тарелкам. На колонке диам. 60 *мм* и высоте слоя насадки в выварной части 750 *мм* и в концентрационной —2250 *мм* был получен спирт-ректификат стандартного качества. Разработан проект насадочного брагоректификационного аппарата на 2000 *дкл/сутки* безводн. спирта из нержавеющей стали или из чугуна с эмалевым покрытием внутренних поверхностей. Металлоемкость насадочных колонн значительно меньше тарельчатых. Для изготовления стального насадочного брагоректификационного аппарата упомянутой мощности требуется 3,253 *т* металла против 11,707 *т* для тарельчатого аппарата. Г. Ошмян

2851. Увеличение выхода спирта высшей очистки. Цыганков П. С., Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 21—22

Путем подбора оптимального режима работы брагоректификационного аппарата Липецкого з-да был повышен выход спирта высшей очистки с 97 до 98,3%, при сохранении прежней производительности аппарата и стандартных органолептич. и аналитич. показателей ректификата. Приводятся сопоставимые показатели работы аппарата до и после установления оптимального режима перегонки и ректификации. Г. Ошмян

2852. Выделение головных примесей при периодической ректификации. Грязнов В. П., Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 17—19

Заводскими опытами переработки зерно-картофельного спирта-сырца на периодически действующем ректификационном аппарате с полезной емкостью куба 2500 *дкл* установлено, что оптимальная продолжительность первой задержки перед отбором эфироальдегидной фракции составляет 90 мин. при 1-й навалке, 70 мин. при 2-й навалке и 60 мин. при 3-й навалке. Дальнейшее увеличение продолжительности 1-й задержки практически не отражается на повышении конц-ии альдегидов. Оптимальная продолжительность 2-й задержки перед отбором спирта ректификата составляет 40 мин. Вновь подтверждена эффективность применения рассиропки спирта-сырца до 40—50%. Ввод воды в колонну можно производить периодически или непрерывно. Г. Ошмян

2853. Об увеличении межрегенерационного периода при работе угольных колонок. Китмахер И. С., Ишутина М. А., Комарова Н. Н., Спирт. пром-сть, 1956, № 2, 30

Опытами на Воронежском ликеро-водочном з-де была выявлена возможность продления межрегенерационного периода работы угольных колонок с 15 000 *дкл* водки, по действующей технологич. инструкции, до 120 000 *дкл* с сохранением стандартных органолептич. и аналитич. показателей водки, пропущенной через активированный уголь. Этим мероприятием достигнуто значительное сокращение кол-ва отгонов, получаемых после каждой регенерации отработанного угля и экономия средств из-за относительного повышения кол-ва товарной водки, снижения расхода топлива на регенерацию угля и уменьшения затрат труда по обслуживанию угольных колонок. Г. Ошмян

2854. Спектрофотометрические исследования качества спирта. I. Определение чистоты спирта электроспектрофотометром. Ситидзи, Хаяси (光電分光光度計によるアルコール品質の分光分析的研究.第1報．光電分光光度計によるアルコール品質の判定，七字三郎，林多紀），日本農藝化學會誌, Нихон ногэйкагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 8, 626—631 (япон.; рез. англ.)

Определения производились измерением поглощения в УФ-зоне, с использованием воды в качестве стандарта (метод 1) или спирта высшей очистки (метод 2). Кривая поглощения стандартного спирта по методу 1, между 2550 A и 2100 A, напоминает параболу. При наличии примесей в спирте получаются различного типа кривые, расположенные выше кривой стандартного спирта. Выявлена возможность абсолютной или относительной оценки качества спирта по форме вершины кривой и числовому значению последней. Кривая спирта высшей очистки, полученная методом 1, расположена в зоне 2600 A — 2100 A, причем влияние примесей спирта на форму кривых сказывается в данном случае более отчетливо при пользовании методом 2. Установлено, что результаты спектрофотометрич. определения качества спирта равноценны или даже точнее результатов органолептич. определения. Г. Ошмян

2855. Применение хлебного спирта специальной выработки для различных изделий из спирта. Хезелер (Verwendung von Kornfeindestillat zu verschiedenen Spirituosenerzeugnissen. Haeseler Georg), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 11, 202—203; Alkohol-Ind., 1955, 68, № 12, 291—292 (нем.)

Показано, что хлебный спирт у водок с ароматизацией тмином, можжевельником подействовал смягчающим образом, придал окончательный вкус и усилил общий аромат. У приготовленных на хлебном спирте фруктовых ликеров в незначительной степени изменился чисто фруктовый вкус. Исключение составили: черносмородиновый и лимонный ликеры. Таким образом, хлебный спирт спец. выработки способствует окончательному установлению вкусовой гармонии, а также усиливает

и углубляет аромат и может даже, при известных условиях, экономить ароматич. в-ва. И. Гинесина

2856. **Обнаружение некоторых запрещенных примесей в хлебной водке. Деккенброк** (Der Nachweis einiger unzulässiger Zusätze zum Kornbranntwein Deckenbrock Walter), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 5, 116—119 (нем.)

Рекомендуется применение метода хроматографии на бумаге для обнаружения наличия в хлебной водке и спирте ванилина, сахара, виноградных водок, сахарного колера, синтетич. красителей, а также в целях идентификации натуральных примесей, появляющихся в результате выдержки водок в новых дубовых бочках. Г. Ошмян

2857. **Удаление метилового спирта из фруктовых водок. Ранков, Попов, Иовчев** (Abtrennung des Methanols vom Obstbranntwein. Rankoff G., Popow A., Jowtscheff A.), Докл. Болгар. АН, 1955, 8, № 4, 25—28 (нем.; рез. русс).

Экспериментально установлено, что методом перегонки фруктовых водок на лабор. ректификационном аппарате можно полностью удалить из последних метиловый спирт (I), при условии полного возврата в колонну флегмы в течение 2,5—6,5 час. в зависимости от исходного содержания I в обрабатываемом напитке и последующего отбора головной фракции отгона в кол-ве 5% исходного объема напитка. Описанным способом удалось снизить содержание I в 40%-ном этаноле с 3,5 до 1,2 *мл/л* за 4 часа кипячения с полным возвратом флегмы, до 0,5 *мл/л* при 6-часовом кипячении и до нуля при 8-часовом кипячении. При более низком исходном содержании I в напитке соответственно сокращается продолжительность его обработки для полного удаления I. Г. Ошмян

2858. **Изучение роли фосфорсодержащих соединений в производстве сакэ. II. О фосфорсодержащих соединениях риса для производства сакэ и их изменениях в процессе шлифования риса. Мори, Ватанабэ, Такада** (清酒醸造に於ける燐成分の形態に關する研究. 第 2 報. 酒造用米及び精白工程中の燐成分について. 森 太郎, 渡邊和夫, 高田小三郎). 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 10, 421—423 (япон.; рез. англ.)

Содержание общего фосфора в необрушенном рисе составляет 270—300 *мг* на 100 *г*, в шлифованном 60—103 *мг* на 100 *г*. Рисовые отруби, особенно темного цвета, богаты фосфорными соединениями. Отношение фосфора фитина к общему фосфору в темных отрубях составляет 0,66, в белых — 0,69. С повышением степени шлифования общее содержание фосфора уменьшается, причем особенно быстро в начальной стадии шлифования (степень шлифования 20%), а затем замедляется. Отношение фосфора фитина к общему фосфору быстро снижается при степени шлифования > 20%. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 60108. И. Бобрик

2859. **Естественное и искусственное старение спиртных напитков. Коштял** (Přirozené a umělé stárnutí lihovin. Koštál Jan), Kvasný prumysl., 1956, 2, № 6, 127—129 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Рассматриваются общие положения по старению спиртных напитков при их выдержке в дубовых бочках и влиянию качества дуба на показатели старения с учетом новейших советских и немецких данных в этой области. Приводится перечень способов искусств. старения, на основании которого делается вывод о том, что эта задача пока еще окончательно не решена. Г. Ошмян

2860. **Влияние кислотности, аромата и экстракта на качество коньячного спирта. Лашхи А. Д.** (ღვინომასალის მჟავიანობის არომატისა და ექსტრაქტის გავლენა კონიაკის სპირტის ხარისხზე. ა. ლაშხი), Тр. Ин-та виноградарства и виноделия. АН ГрузССР, 1956, 9, 177—185 (груз.; рез. русс.)

Сортовой аромат вина и букет старых вин распадаются при обычном способе нагревания на компоненты, часть которых переходит в дистиллат, тогда как при перегонке под вакуумом при 20—30° распада не наблюдается, но такой спирт не обладает характерными свойствами коньяка. Установлено, что коньячный спирт, полученный из вина, приготовленного брожением без выжимок, быстро созревает и дает нежный продукт. Коньячный спирт, полученный из виноматериала, сброженного кахетинским способом, сначала груб, но при старении образует сильный букет. Г. Ошмян

2861. **К расчету количества колера, добавляемого в купаж ликеро-наливочных изделий. Четвериков Е. Ф., Шугалова В. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 181—187

Различным сочетанием р-ров солей Ni, Co и бихромата получены 66 р-ров, которые были подвергнуты исследованию в ступенчатом фотометре с 8 светофильтрами. На основании полученных данных были вычерчены кривые цветового тона для р-ров минер. красителей и колера в системе координат, где на оси абсцисс откладывались длины волн монохроматич. света, а на оси ординат — логарифмы оптич. плотности, и выведена ф-ла для расчета расхода колера. Приведены величины экстинкции E для принятых эталонов ликероводочных изделий при 4-м и 5-м светофильтрах, пользуясь которыми можно легко подсчитать расход колера на купаж по ф-ле $K = E_2 K_0/(E_1 - E_0)$, где: K — расход колера в *кг* на 100 *дкл* купажа; E_0 — экстинкция купажа до введения колера; E_1 — экстинкция купажа после введения большей части колера, предусмотренного рецептурой, и E_2 — экстинкция купажа готового изделия, в соответствии с действующими эталонами. Для проведения определения необходимо снабдить заводские лаборатории фотометрами или цветомерами. Г. Ошмян

2862. **Определение сухих веществ в эмульсионных ликерах инфракрасными облучателями. Коттас** (Die Bestimmung der Trockenmasse in Emulsionslikören mit infraroten Strahlern. Kottász J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, 103, № 5, 386—387 (нем.)

В платиновой чашке диам. 8—10 *см* отвешивают 10 *г* анализируемого ликера и облучают инфракрасной лампой 250 *вт*. Расстояние между лампой и чашкой (~18 *см*) регулируют с расчетом недопущения перегрева массы. Рекомендуется постепенно повышать т-ру сушки путем соответствующего сокращения расстояния между чашкой и облучателем. Продолжительность определения ~ 25 мин. Точность определения проверена методом вакуум-сушки на двух образцах яичного ликера и шоколадного флипа. Г. Ошмян

2863. **Исследования сакэ-дрожжей. III. Оптимальная концентрация сахара в предварительной культуре (сусло для маточных дрожжей). Цукахара** (清酒酵母に關する研究. 第 3 報. 前培養(酒母)最適糖濃度に就て. 塚原寅次), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 8, 649—654 (япон.; рез. англ.)

Установлено, что максим. выход дрожжей с повышенной бродильной энергией в предварительной культуре получается при конц-ии 13—14° Bé, содержании сахара 23—25%, т-ре 25° и продолжительности брожения 3—5 дней. В соответствии с полученными результатами по предварительной дрожжевой культуре рекомендуется при разведении маточных дрожжей поддерживать в начальном периоде брожения конц-ию сахара ~ 23% и затем постепенно наращивать скорость притока воды. Г. Ошмян

2864. Исследования органических кислот сакэ. I. Определение кетокислот методом распределительной хроматографии на бумаге. Андо, Курияма, Акамидзака (清酒中の有機酸の研究. 第1報. ケト酸の Paper Chromatography に就いて. 安藤智雄, 栗山一秀, 赤見坂聰), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technoll., 1955, **33**, № 1, 21—25 (3) (япон.; рез. англ.)

Из конц. под разрежением исследуемых образцов сакэ и одновременно из пировиноградной к-ты были получены 2,4-динитрофенилгидразоны кетокислот, которые были затем подразделены методом хроматографии на бумаге. На полученной хроматограмме были обнаружены несколько неизвестных пятен, которые обладали незначительной флуоресценцией в УФ-свете. Установлено, что при загнивании содержание кетокислот в сакэ возрастает, однако ни кол-во, ни качеств. состав кетокислот не может служить признаком порчи сакэ. Г. Ошмян

2865. Исследования линейной взаимосвязи между общей кислотностью и содержанием янтарной и молочной кислот. Статистическая обработка данных по качеству сакэ. Икэда (清酒の總酸, 琥珀酸及び乳酸の關係について. 清酒の品質に對する推計學的考察. 池田潤平), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси. J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 10, 408—411 (япон.; рез. англ.)

На основе данных анализа 50 проб сакэ выведено ур-ние: $z = 1{,}41 - 7{,}35x - 4{,}22\,y$, где: z — общая кислотность в *мл* 0,1 н. NaOH на 10 *мл* сакэ; x—содержание янтарной к-ты в *г* /100 *мл* сакэ; y—содержание молочной к-ты в *г*/100 *мл* сакэ. Приведены также соответствующие коэфф. корреляции. Г. Ошмян

2866. Химия когумулона и его пивоваренное значение. Говард (The chemistry and brewing behaviour of cohumulone: a review. Howard G. A.), J. Inst. Brew., 1954, **50**, № 5, 410—413 (англ.)

Обзор. Рассмотрены современные данные о хим. строении и использовании в процессе пивоварения компонента α-мягкой смолы хмеля — когумулона. Л. Шмидт

2867. Факторы, влияющие на аромат светлого пива. Эрнст (Factoren die den Geschmack heller Biere beeinflussen. Ernst Josef), Brauwelt, 1954, **B**, № 52, 753—756 (нем.); Brewers, 1955, **112**, № 3, 38, 40—42 (англ.)

Сообщается о влиянии на аромат и вкус светлого пива качества применяемой воды, солода, хмеля, способов затирания и кипячения сусла с хмелем. Признается, что светлое пиво с хорошим вкусом и ароматом получается в том случае, когда используется мягкая естественная вода или вода, смягченная известью, хорошо растворенный солод с малым содержанием пленки и с применением высокой т-ры отсушки, кипячение заторов высокой конц-ии и кипячение сусла с добавлением свежего хмеля в несколько приемов. С. Сташко

2868. Факторы, влияющие на пену пива. I. Выделение углекислого газа. Джэксон (Factors affecting beerfoam. I. Carbon dioxide evolution. Jackson S.) J. Inst. Brewing, 1953, **59**, № 4, 317—322 (англ.)

2869. Исследование устойчивости пены в пиве. Пирацкий. I. Методика исследования и изучение пенообразующих веществ солода. II. Сорта ячменя и соложение. Пирацкий, Бейтнер, Яккер, Ниппель (Untersuchungen zur Schaumstabilität des Bieres. I. Me methodik und Studien über Schaumstoffe in Malz. Piratzky W. II. Gerstensorten und Mälzungsproze3 Piratzky W. in Gemeinschaft mit Beitner H., Jacker J., Nispel B.), Brauwissenschaft, 1955, № 3, 42—50; №5, 105—110 (нем.; рез. англ.)

I. Исследовано влияние отдельных компонентов готового светлого пива, удаляемых адсорбентами, на пенообразование и устойчивость пены, определяемые специально разработанным методом. Показано, что удаление горьких в-в не оказывает заметного влияния на пенообразующую способность (ПС) пива. Напротив, удаление высокомолекулярных продуктов распада белка, осаждаемых таннином, оказало решающее влияние на величину пенообразования. При снижении кол-ва этих в-в < 40 *мг* в 1 *л* ПС была практически сведена на нет. В большинстве образцов пива установлено соответствие органолептич. оценок с величинами ПС, измеренными разработанным методом. Обнаружена прямая связь при исследовании 15 различных образцов солода, между высотой пены конгресс-ных сусел и приготовленного из них неохмеленного пива. Пеноноситель находится преимущественно в мелкой крупке солода. Часть солодового зерна, содержащая зародыш, способствует в незначительной степени пенообразованию сусла; носителем ПС следует считать острую часть зерна. Ферментативное расщепление белков вблизи зародыша в значительной степени снижает содержание пенообразующих в-в; последние легко растворимы и содержатся уже в большом кол-ве в начальном сусле. Повышение ПС во время брожения сусла основано не только на сдвиге pH и изменении величины диспергированных частиц, как то показано на модельных опытах, оно требует присутствия в сусле, поступающем на брожение, носителей пены, без чего после брожения не будет получено пиво с хорошей ПС.

II. Проведены опыты с применением микрометода соложения и разработанного метода измерения пены по исследованию конгрессных сусел из различных образцов солода. Установлено, что сорт ячменя играет роль в ПС полученного из него сусла, но бо́льшее значение имеют условия произрастания ячменя (почва, климат, удобрения). Из аналитич. характеристик сусла указано на связь кол-в колл. растворенных продуктов распада белковых в-в с его ПС, а также на значение вязкости сусла, повышение которой увеличивает и пенообразование. Зависимости ПС сусла от т-ры и длительности соложения ячменя не установлено. В сушке солода бо́льшую роль играет т-ра, а не время сушки. Опыты с экстрагированием солода холодной водой показали, что пенообразующие в-ва в солоде находятся в готовом виде до его сушки. А. Емельянов

2870. О вычислении величины экстрактивности ячменя по содержанию белка и весу тысячи зерен. Гейдель (Einige Bemerkungen zur rechnerischen Ermittlung des Gerstenextraktes aus Eiweißgehalt und Tausendkorngewicht. Geidel Hans., Brauwissenschaft, 1954, № 11, 241—243 (нем.; рез. англ.)

Вычисление содержания экстракта в ячмене по ф-ле $y = a + b_1x_1 + b_2x_2$, где y — кол-во экстракта, x_1 — кол-ва белка и x_2 — вес тысячи зерен, с применением метода наименьших квадратов Гаусса для определения величин a_1, b_1 и b_2, дало более близкие результаты, чем ф-ла Бишопа. Однако константы a_1, b_1 и b_2 показали столь большое колебание для отдельных партий ячменя, что вопрос о линейной связи величины экстрактивности ячменя с величинами содержания в нем белка и весом тысячи зерен остается открытым даже для отдельных сортов ячменя. А. Емельянов

2871. О возможности применения ячменя сорта пиролин в производстве пива.— (Rapport over de werkzaamheden van het piroline team.—), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1954, **14**, № 7-8, 109—113 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Сорт ячменя пиролин по сравнению с сортом бальдер не имеет преимуществ в части органолептич. свойств, стабильности и влияния охлаждения. Сорт пиролин

отличается более длительным периодом покоя ячменя и большей продолжительностью замочки; солод из него при сушке дает более интенсивную окраску. Кроме того, он более чувствителен к заражению болезнью Helminthosporium sativum Pam. И. Скурихин

2872. Образование смол во время созревания хмеля. Говард, Татчелл (Development of resins during the ripening of hops. Howard G. A., Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1956, 62, № 3, 251—256 (англ.)

2873. Исследование масла хмеля. I. Значение хмелевого масла для оценки хмеля. II, III. Новые аналитические возможности. Салач, Котрла-Гапалова (Étude sur l'huile de houblon. I. Le valeur de l'huile de houblon quant a l'appréciation du houblon. II, III. Nouvelles possibilités analytiques. Salac V., Kotrla-Hapalova M.), Petit j. brasseur, 1954, 62, № 2508, 558—559, 562; № 2510, 593—594; № 2512, 626—630, 631—634 (франц.)

Исследовалась возможность оценки аромата хмеля по содержащемуся в нем эфирному маслу. В выделенном в кол-ве 0,20—0,47% хмелевом масле (I) установлены величины иодного числа летучих к-т, числа омыления, кислотности. Летучие в-ва I, отогнанные с инертным газом в дистилл. воду, были окислены иодометрич. и мангометрич. титрованием. Приведены результаты титрования летучих в-в, выделенных из 10 образцов хмеля. Установлено, что ~ 10% кол-ва I, содержащегося в свежем хмеле, переходит в пиво, тогда как из старого хмеля переходит в пиво до 20% I. Эти остатки I не оказывают влияния на аромат и вкус пива, а также на его стойкость при хранении. Не установлено также и влияние I на вкусовые различия образцов пива и на ход технологич. процесса. А. Емельянов

2874. Оценка хмеля по данным химического анализа. Кольбах (Die Beurteilung des Hopfens auf Grund der chemischen Analyse. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1954, 7, № 3, 27—31 (нем.)

Рассмотрено значение содержания белков, дубильных в-в, хмелевого масла, а также горечи и аромата хмеля для оценки его качества. Предложена 100-балльная шкала оценки хмеля (горечь 60, аромат 30 и прочие свойства 10 баллов). А. Емельянов

2875. Опыты двойного экстрагирования хмеля. Арентофт, Арентофт (Das Hopfen-Doppelextraktionsverfahren. Arentoft Hildegard, Arentoft Holger), Brauerei, 1954, 8, № 23/24, 131—134 (нем; рез. англ., итал.)

Применение ультразвука значительно ускоряет экстрагирование хмеля при 100°, но при этом разрушаются хмелевые масла, что ухудшает вкус пива. Описан опыт двойного экстрагирования хмеля: первый раз для выделения вкусовых в-в и вторично — с применением ультразвука. Подробно рассмотрен вопрос о вкусовых в-вах хмеля. А. Емельянов

2876. Пастеризация пива. Клазар, Калер (Pasteurace piva. Klazar Gaston, Kahler Miroslav), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 7, 150—152 (чеш.; рез. русс., нем. англ., франц.)

В обзоре отдельных вопросов пастеризации бутылочного пива отмечены неблагоприятные факторы, снижающие его качество, и изложены результаты собственных наблюдений. А. Емельянов

2877. Голландский аппарат для пастеризации. Зибольс-Фильсмейер (Ein niederländischer Pasteurisierapparat. Siebols-Vilsmeier), Brauwelt, 1955, B95, № 10—11, 123—124 (нем.)

Установка для пастеризации пива представляет собой тоннель, по которому передвигаются металлич. вагонетки с установленными на них в несколько рядов бутылками. Передвижение вагонеток осуществляется гидравлич. устройством. Существуют две разновидности этих аппаратов: в одних пастеризация осуществляется паром, в других — воздухом. Продолжительность пастеризации при 72°—20 мин. Производительность аппарата 12000 бутылок по 0,3 *л* в 1 час. Расход пара на пастеризацию 13—14 *кг* на 1 *гл* пива. См. РЖХим, 1956, 27582. Л. Грызлова

2878. Пастеризация пива ионизирующим облучением. Ритчи (Pasteurizing of beer by jonizing radiation. Ritchey Neil F. U.), Brewers J. (Phila) 1955, 4, № 1, 34—35; Amer. Brewer, 1954, 87, № 10, 60, 62 (англ.)

Указывается на возможность пастеризации пива облучением от радиоактивных отходов, напр. Co^{60}. Для получения биологически стабильного пива требуется доза 50000 фэр. Качество пива, подвергнутого облучению в дозе 1000—10 000 фэр, не изменяется. При увеличении дозы до 50 000 фэр наблюдается изменение цвета пива, его вкуса, снижается pH, появляется посторонний запах. Машин для пастеризации облучением пива пока еще нет. Предварительные расчеты указывают на экономичность этого метода. Производительность пастеризаторов этого типа будет велика и практически ограничена только скоростью механич. транспортера (до 3000 бутылок в 1 мин.). Л. Грызлова

2879. Влияние фураногенных и белковых веществ хмеля в производстве пива. Салач, Котрла-Гапалова, Ванчура (Einfluß der hopfenfuranogenen Stoffe und Eiweißstoffe auf die Biererzeugung. Salac V., Kotrlá-Hapalová M., Vančura M.), Brauwelt, 1956, B96, № 22-23, 361—366; Kvasný průmysl., 1956, 2, № 7, 146—150 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Проведены опытные варки сусла для выяснения влияния кол-ва в-в хмелевого экстракта, в особенности фураногенных (пектинов и пентозанов) и белковых в-в, на состав и качество пива. Установлено, что в сусло переходит только ~ 20% фураногенных в-в, однако их присутствие увеличивает осаждение в пиве белковой фракции среднего мол. веса. Отмечено неблагоприятное влияние длительной варки охмеленного сусла и целесообразность применения хмелевых экстрактов. А. Емельянов

2880. Поглощение ионов кальция солодом в заторе. Бергер, Гленистер, Беккер (Absorption of calcium ions by the grains in the mash and its implications. Burger Martin, Glenister Paul R., Becker Kurt), Brewers'Digest, 1954, 29, № 3, 53—58 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов по изучению влияния различных факторов на уменьшение содержания ионов Са в сусле сравнительно с содержанием их в воде для затора: 1) конц-ии гипса в воде, 2) конц-ии карбонатов кальция, 3) соотношения между твердыми в-вами и водой в заторе, 4) включения в затор несоложенных материалов, 5) типа примененного солода, 6) способа внесения солей для исправления жесткости воды. Приведены также другие данные, показывающие влияние жесткости воды на состав сусла: содержание в нем экстракта, P_2O_5, CaO, MgO, SO_3, «белков» (N x 6,25); на его pH и кислотность. С. Светов

2881. Практические опыты фильтрации сусла с кизельгуром. II. Мюльбауэр (Praktische Erfahrungen bei der Filtration der Würze mit Kieselgur. II. Mühlbauer Josef), Brauwissenschaft, 1954, № 7, 153—156 (нем.; рез. англ.)

Продолжено исследование влияния фильтрации сусла с кизельгуром на качество пива. Проводился хим. анализ и дегустация готового пива, полученного из охлажд. сусла после 9-часовой выдержки в пластинчатом холодильнике и из горячего сусла, охлажд. в отстойном чане. В обоих случаях — часть сусла профильтровывалась с кизельгуром, часть оставлялась нормальной.

Наилучшее пиво получилось при выдержке сусла в пластинчатом холодильнике. При этом нормальное пиво обладало полнотой вкуса, тогда как профильтрованное с кизельгуром при меньшей полноте вкуса было исключительно приятным и мягким и напоминало американское легкое пиво. Пиво из горячего сусла имело в обоих случаях грубую хмелевую горечь, но проба, профильтрованная с кизельгуром, отличалась более мягким вкусом. Уменьшение азотистых в-в при фильтрации через кизельгур не влияет на бродильную энергию дрожжей. При трехкратной задаче одних и тех же дрожжей получены чистые и белые дрожжи, без малейших признаков сбраживания. Степень сбраживания равнялась 60—71%, а конечная степень сбраживания колебалась в пределах 81—84%. Начало см. РЖХим, 1955, 33454.
Р. Залманзон

2882. **Розливной цех современного пивоваренного завода.**—(Border breweries' modern bottling stores.—), Bremers' Guardian, 1955, 84, № 4, 61—70 (англ.)

2883. **Усовершенствование операций разлива и укупорки пива. Белл** (Significant advances in beer filling and crowning operations. Bell Frank S.), Brewers Digest, 1953, 28, № 4, 102—104, 121 (англ.)

2884. **Значение мойки бутылок для сохранения качества пива. Ресагган** (Bottle washing problems in relation to keeping quality of beer. Resuggan J. G. L.), Brewers' Guardian, 1954, 83, № 12, 17—22 (англ.)

Рассматриваются последовательные операции мойки бутылок на бутыломоечных машинах с точки зрения создания оптимальных условий их выполнения. Особое внимание уделяется поддержанию высокого санитарно-гигиенич. режима для предупреждения возможностей заражения пива в бутылках микроорганизмами.
С. Светов

2885. **Новый способ мойки и стерилизации разливных машин циркуляцией горячего детергента. Френдшип** (Cleaning and sterilising filling machines. New method by hot detergent circulation. Friendship K. F. M.), Brewers' Guardian, 1954, 83, № 7, 55—59 (англ.)

2886. **Колориметрическое определение следов металлов в пиве и продуктах пивоваренного производства. VI. Определение марганца. Андрюс, Гаррисон, Пирс** (Colorimetric determination of trace metals in beer and in brewing materials. VI. Determination of manganese. Andrews J., Harrison G. A. F., Pierce J. S.), J. Inst. Brewing, 1953, 59, № 4, 293—295 (англ.)

Часть V см. РЖХим, 1955, 29172.

2887. **Об открытии липоидов. Кнорр** (Über den Nachweis von Lipoiden. Knorr Fritz), Brauwissenschaft, 1956, № 5, 122—123 (нем.; рез. англ.)

Методом распределительной хроматографии на бумаге, с использованием в качестве р-рителя смеси хлороформа, метанола (4 :1) и ацетона, а в целях элюирования — ацетона, хлороформа и пиридина, была получена хроматограмма липоидов низовых пивных дрожжей, солода и пива. Специфич. р-циями на отдельные липоиды было установлено что холино-, амино- и ацеталевые липоиды содержатся только в дрожжах и солоде, тогда как эфиры фосфорной к-ты содержатся также в пиве.
Г. Ошмян

2888. **Определение меди в пиве. Янсен** (Koperbepaling in bier. Jansen H. E.), Internat. tijdschr. brouw. et mout., 1955—1956, 15, № 9-10, 179 (голл.; рез. англ., франц., исп.)

Разработан метод определения меди в светлом пиве. К 50 *мл* пива добавляют 0,5 *мл* 0,2%-ного спиртового р-ра дитиооксамида и сравнивают с окраской необработанного пива или пива, в которое предварительно были внесены определенные кол-ва меди. Чувствительность метода — 0,05 *мг/л* меди.
Г. Ошмян

2889. **Рефрактометрическое определение действительной плотности пива. Эссери, Холл** (Determination of original gravity of beer by means of the refractometer. Essery R. E., Hall R. D.), J. Inst. Brew., 1956, 62, № 2, 153—155 (англ.)

Выведены ф-лы расчета действительной плотности стандартного пива по показателям рефракции и кажущейся плотности $R = 1277{,}6\ \mu + 0{,}52\,S - 1702{,}7$ и $S_p = 1261{,}9\ \mu - (0{,}48\ S + 1681{,}64)$, где: R — градусы действительной плотности пива при 15,5°; μ — показатель рефракции пива при 20°; S — градусы кажущейся плотности пива при 20°; S_p — содержание спирта в пиве при 15,5°. Рефрактометрич. метод определения действительной плотности пива дает менее точные результаты, чем метод перегонки, и рекомендуется для текущего производственного контроля пива однородного состава.
Г. Ошмян

2890. **О биологическом контроле производства с актидионом и без него. Фюссер, Флах** (Zum Problem der biologischen Betriebskontrolle mit und ohne Actidion. Füsser Hans, Frach Egon), Brauwelt, 1955, B95, № 41/42, 653—656 (нем.; рез. англ., франц.)

Показана возможность применения порошка актидиона (антибиотика, продуцируемого *Streptomyces griseus*) в микробиологич. заводском контроле бочкового и танкового пива. В опытах с дрожжами, в частности с хлебопекарными, отчетливо определены микроорганизмы (*Bacterium prodigiosum*), выдержавшие брожение. Фунгистатич. действие актидиона в дозе 3γ на 1 *см*³ очень незначительно. Ниже этой конц-ии он вообще не действует на дрожжи (верхового и низового брожений).
А. Емельянов

2891. **Вопросы химического контроля на пивоваренном заводе. Зильберейзен** (Tagesfragen der chemischen Betriebskontrolle. Silbereisen K.), Brauerei, 1954, 8, № 40/41, 236—238 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

Рассмотрены наиболее существенные изменения в методах анализа ячменя и солода, анализа кизельгура, метод Хартонга, опыты Блома.
А. Емельянов

2892. **Пептиды и меланоидиновая реакция. Люэрс, Лампль** (Peptide und Melanoidinreaktion. Lüers Heinrich, Lampl Paul), Brauwissenschaft, 1955, № 10, 218—221 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрен механизм образования меланоидинов и значение этой р-ции для пивоварения. Показано на опытах с глицином, глицил-глицином и глицил-глицил-глицином, что скорость р-ции, основанной на взаимодействии отрицательно заряженных карбонильных групп сахара с группами NH_3^+ аминокислот, зависит от положения в молекулах групп COO^- и NH_3^+. В пивоварении меланоидная р-ция имеет значение при сушке солода, при которой pH солода ~6. В этом случае глицил-глицин реагирует с сахарами в 2,8 раза, а глицил-глицил-глицин в 1,7 раза быстрее, чем глицин. При pH 5,2—5,5, при котором ведут варку сусла, р-ция ди- и трипептида с сахаром происходит быстрее в 5 раз, чем р-ция глицина. Этим путем при сушке солода и варке сусла из низших пептидов образуются меланоидины и редуктоны.
А. Емельянов

2893. **Микроскопическая проба на осахаривание. Махер** (Die mikroskopische Überprüfüng der Verzuckerung. Macher Lorand), Brauwelt, 1955, B95, № 19, 273—277 (нем.)

Для более точной характеристики осахаривания затора и сусла, чем та, которую получают при обычной иодной пробе, рекомендуется проводить микроскопич.

анализ. На препаративное стекло наносят каплю подлежащего исследованию материала и добавляют каплю 0,05 н. J, после чего рассматривают в микроскоп полученный препарат. По виду крахмальных зерен и окраске продуктов осахаривания крахмала судят о степени его осахаривания. А. Емельянов

2894. **О микробиологическом происхождении диацетила и ацетоина в пиве. II. Коцкова-Кратохвилова, Ваврухова, Вопаткова-Новакова** (Der mikrobielle Ursprung von Diacetyl und Acetoin im Bier. II. Kocková-Kratochvilová Anna, Vavruchová Alena, Vopátková-Nováková Dagmar), Brauwissenschaft, 1956, № 4, 98—104 (нем.; рез. англ.)

На основании изучения физиологии педиококков (П) (пивной сарцины) и значения их симбиоза с пивными дрожжами, результаты которого приведены в виде таблиц и диаграмм, сделаны следующие выводы: П, являющиеся вредителями пива, относятся к виду *Pediococcus cerewisiae Balcke*. Вред, наносимый качеству пива, не является характерным видовым свойством П, а результатом действия сообщества микроорганизмов (П, дрожжи, молочнокислые и уксуснокислые бактерии). Процесс диссимиляции, вызываемый П, протекает параллельно с главной формой спиртового брожения и проходит через ацетальдегид и ацетоин к диацетилу (I). Образование I зависит от кол-ва несброженной мальтозы, содержания пентозанов, акцепторов водорода и в-в, стимулирующих размножение П (нуклеиновой к-ты, аминокислот). I образуется преимущественно при дображивании сусла. I задерживает рост и размножение дрожжей и влияет на их физиологич. состояние. На этом построен новый метод изолирования П. Для П необходим симбиоз с дрожжами, т. к. П не способны синтезировать в-ва роста (тиамин, рибофлавин). Они используют некоторые продукты обмена спиртового (пировиноградная к-та, ацетальдегид, I) и других видов брожения: глицеринового уксуснокислого, молочнокислого и прочих. П несут на своей поверхности положительный заряд, что помогает им приближаться к дрожжевым клеткам, заряженным отрицательно, и прилипать к ним. Они снижают, таким образом, плотность отрицательного заряда поверхности дрожжевых клеток и вызывают их агглютинацию, ограничивая их физиологич. функцию, способствуя автолизу и определяя неблагоприятные условия роста и развития дрожжей при дображивании сусла. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 73449. А. Емельянов

2895. **О растворимости углекислого газа, кислорода и азота в пиве и воде. Эндерс, Клебер, Паукнер** (Über die Löslichkeit von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in Bier und Wasser. Enders C., Kleber W., Paukner E.), Brauwissenschaft, 1956, 9, № 1, 2—8; № 2, 50—58 (нем.)

Результаты измерения растворимости CO_2 в пиве доказывают неправильность предположений о колл. связи CO_2. Так как в пиве возможна только р-ция соединения CO_2 с водой, то при насыщении его CO_2 может быть еще лишь одна форма CO_2 — физ. р-р в воде. Скорость выделения CO_2 из пива в нормальном случае меньше, чем из воды, что обусловлено бо́льшей вязкостью и поверхностноактивными коллоидами пива, образующими устойчивые газовые пузырьки. Давление при насыщении в замкнутой системе пиво (вода) и CO_2 устанавливается в спокойном состоянии через несколько недель. Ур-ние давления соответствует бимолекулярным р-циям. Увеличением фаз пограничных поверхностей можно быстро достичь состояния равновесия (напр., при взбалтывании пива в бутылках). На основании сравнения гравиметрич., титрометрич., газоволюметрич. и манометрич. методов определения CO_2 и «воздуха» в пиве признан наиболее удобным и быстрым для практич. анализов манометрич. метод определения CO_2, одновременно с определением в р-ре N_2 и O_2. Описана аппаратура, с помощью которой проводят колич. анализ отдельных растворенных газов в зависимости от парциального давления и т-ры в интервалах 0—20° или 20—80° (для пастеризованного пива); растворимость CO_2 в пиве до 60° увеличивается в линейной зависимости от увеличения давления, приближаясь к закону Генри, но при более высокой т-ре (до 80°) и соответственно возросшем давлении растворимость увеличивается больше, чем по закону Генри. Растворимость CO_2, N_2 и O_2 в пиве меньше, чем в воде, но в 4%-ном р-ре спирта они растворяются больше, чем в воде. Повышение содержания в пиве экстрактивных в-в снижает растворимость в нем этих газов. При нормальном брожении пива определенному содержанию экстракта соответствует определенное кол-во спирта, поэтому положительное и отрицательное влияние этих составных частей пива на растворимость в нем газов взаимно компенсируется. Давление паров, измеренное статич. методом при 8 и 30° (с точностью до 1,2%) в двух образцах пива, равняется 5% от соответствующих величин для воды. Библ. 126 назв. А. Емельянов

2896. **Быстрый анализ растворов для мойки бутылок. Купер** (Rapid evaluation of bottle washing compounds. Cooper W. C.), Brewers Digest, 1954, 29, № 9, 77 (англ.)

Приводится пропись колич. анализа каустич. соды, алюминатов, карбонатов и третич. фосфатов при их совместном присутствии в р-рах для мойки бутылок. А. Емельянов

2897. **Пивоваренный завод «Голубой Нил» в Хартуме.—** (Blue Nile brewery now in production in Khartoum.—), Brewers' Guardian, 1955, 84, № 12, 63—70 (англ.)

Климатические особенности Хартума потребовали установки более эффективных холодильных машин и кондиционирования воздуха; на складе хмеля поддерживается т-ра $< 0°$, в бродильном цехе 5°; низкая т-ра поддерживается в подвалах для выдержки и хранения пива, хранения дрожжей; в розливном цехе воздух не только охлаждается, но и проходит через спец. фильтры для отделения песка. Солод импортируется из Египта и Англии. Технологич. и энергетич. оборудование обычное. Воду дает артезианский колодец глубиной 126 *м*. И. Бобрик

2898. **Измерительные и контрольные приборы на пивоваренных заводах. Вальтер** (Measurement and control instruments in the brewery. Walter Leo), Brewers' Digest, 1954, 29, № 8, 107—110 (англ.)

Указания по содержанию приборов и по обеспечению хорошего качества получаемых с них графиков. С. Светов

2899. **Исследование химического состава и пищевой ценности отходов пивоваренного производства. Ремон-Камачо** (Estudio analitico-bromatologico de los subproductos de la fabrica de cerveza. Remon Camacho J. J.), An. bromatol., 1954, 6, № 4, 455—472 (исп.; рез. англ.)

Исследование пищевой ценности сырья и отходов пивоваренного произ-ва, а также продуктов их сухой перегонки установило возможность получения из них целлюлозы, угольного порошка, летучих в-в и корма для животных. А. Емельянов

2900. **Составные части уксуса, полученного брожением, присоединяющие иод в щелочной среде. Мекка** (I costituenti degli aceti di fermentazione atti a fissare iodio in soluzione alcalina. Mecca Franco), Chimica e industria, 1953, 35, № 2, 70—72 (итал.)

Уксус, полученный брожением, может быть отличен от синтетич. по наличию в нем ацетилметилкарбинола

(ацетоина) в кол-вах ~ 200 *мг/л* и способности присоединять йод. Б. Афанасьев

2901. Особенности венгерской винодельческой промышленности. Марек (Zvláštnosti mad'arcké vinařské velkovýroby. Marek V.), Kvasný prumysl., 1955, **1**, № 7, 150—153 (чеш.; рез. русс., англ. франц.)

Описаны некоторые особенности оборудования и организации произ-ва вин в Венгрии. Рекомендуется внести изменения в технологию произ-ва десертных и пряных вин (настоек) согласно венгерскому способу. Е. Шнайдер

2902. Яблочно-молочное брожение вина. Никова (Малолактичните ферментации във виното. Никова Зинаида С.), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 1, 34—42 (болг.)

При низком pH (~ 3) в яблочно-молочном брожении яблочная к-та под действием различных микроорганизмов разлагается до молочной к-ты. При среднем pH вина те же бактерии могут разлагать сахар и глицерин, а при более высоком pH (~3,6)—винную к-ту. Яблочно-молочное брожение улучшает вкус молодого вина. Сульфитация задерживает или даже останавливает это брожение. Для нормального проведения яблочно-молочного брожения необходимо или совсем не сульфитировать вино, или сульфитировать малыми дозами. Контроль за яблочно-молочным брожением проводился с помощью хроматографии на бумаге. Параллельно проводились хим. анализы, которые дали сходные результаты. Г. Валуйко

2903. Роль молочной кислоты в технологии виноделия. Гулач (Úloha kyseliny mléčné ve vinařské technologii. Hulač V.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 12, 275—276 (чеш.; рез. русс., нем.)

При переработке винограда с большим содержанием к-т и небольшим содержанием сахара для уменьшения кислотности сусла целесообразно часть к-т (яблочную и др.) сбродить на молочную к-ту. При этом из 1 *г* яблочной к-ты получают 0,671 *г* молочной. Е. Шнайдер

2904. Применение селекционированных бактерий в яблочно-молочном брожении вина. Вьяна-Маркиш-Гомиш, Феррейра-да-Силва-Бабу, Фернандиш-Гимараиш (L'emploi des bactéries sélectionnées dans la fermentation malolactique du vin. Viana Margues Gomes M. J., Ferreira da Silva Babo, Fernandes Guimarais A., M-me), Bull. Office internat. vin, 1956, **29**, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 349—357 (франц.)

Опыты, поставленные на белых винах «*Verde*», показывают, что внесение чистой культуры бактерий яблочно-молочного брожения (Bac. A.— Colec. C. V. R. V. V.— *Bacterium gracile* — Мюллер-Тургау и Остервальде) ускоряет процесс вторичного яблочно-молочного брожения, которое проходит в винах спонтанно и длится иногда несколько лет. Внесение чистой культуры бактерий производилось через 7 дней после окончания спиртового брожения. Через определенный срок (15—30 дней) производилось удаление осадка из вин с внесенной чистой культурой и без нее. Удаление осадка ускоряет процесс яблочно-молочного брожения, даже если оно проходит спонтанно. Биологич. кислотопонижение вина, являющееся следствием яблочно-молочного брожения, проходит более полно и в более короткий срок при внесении чистой культуры бактерий яблочно-молочного брожения и удалении осадка. Вина быстрее достигают биологич. стабильности и имеют лучшее качество. Г. Валуйко

2905. Исследования винных дрожжей. Кастелли, Дель-Джудиче (Gli agenti della fermentazione vinaria nella regione Etnea. Gastelli Tommaso, Del Giudice Ernesto), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 5, 167—173 (итал.)

При спонтанном брожении виноградных сусел выделено 335 культур, отнесенных к 18 видам родов *Saccharomyces*, *Hanseniaspora*, *Kloeckera*, *Torulaspora*, *Zygosaccharomyces*, *Candida*. В сицилианских суслах, взятых для сравнения, обнаружены *Sacch. ellipsoideus*, *Sacch. oviformis* и *Sacch. chevalieri*. В начале спонтанного брожения преобладают *Hanseniaspora* и *Kloeckera*. Спорогенные формы преобладают в жарких районах. Замечено влияние высоты местности над уровнем моря на состав дрожжевой микрофлоры. Проведенные исследования углубляют экологию микроорганизмов. Начало см. РЖХим, 1956, 49156. Н. Простосердов

2906. Динамика развития дрожжей во время брожения вина. I. Размножение диких дрожжей. Охара, Нономура (ブドウ酒醱酵中の酵母について .第1報．野生酵母の消長．小原巖，野々村英夫），日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan., 1955, **50**, № 10, 51—47 (япон.; рез. англ.)

Авторы проследили развитие культурных и «диких» дрожжей при брожении виноградного сусла с идентификацией диких дрожжей на разб. виноградном сусле с агаром. Испытано действие SO_2 на размножение культурных и диких дрожжей. И. Скурихин

2907. Действие некоторых пестицидов, применяемых в виноградарстве на спиртовое брожение. Руебер (Action de quelques pesticides viticoles recents sur la fermentation alcoolique. Roubert J.), Rev., agric. Afrique Nord., 1956, **54**, № 1904, 95—96 (франц.)

Изучено спиртовое брожение виноградного сока, обработанного каптаном (I), цинебом (II), паратионом (III), альдрином (IV) и дильдрином (V). I применен в виде технич. продукта и коммерч. препарата в конц-иях 5,50 и 100 *мг/л*. При конц-ии 1—5 *мг/л* наблюдалась небольшая задержка брожения, которое заканчивалось нормально. Осадок вина приобретал слабый запах H_2S. Конц-ии I в 50 и 100 *мг/л* полностью останавливали брожение. После удаления выпадавшего осадка брожение возобновлялось, однако было замедленным. Осадок в вине обладал заметным запахом H_2S. II, в виде коммерч. препарата в конц-иях 5,50 и 500 *мг/л*, не влиял на брожение. Осадок в вине имел запах H_2S, вкус вина был нормальным, только при кон-ции II 500 *мг/л* вкус был вяжущим из-за присутствия Zn. III — коммерческий препарат в конц-иях 5,50 и 100 *мг/л* — не влиял на брожение. IV, примененный в виде коммерческого продукта, содержащего 23% действующего начала, растворенного в углеводородах в конц-иях 5,50 и 500 *мг/л* (считая на действующее начало), не влиял на брожение; препарат имеет запах нафталина, легко переходящий в вино, поэтому обработку нужно проводить задолго до сбора винограда. V применен в чистом виде и в форме коммерческого препарата в конц-иях 5,50 и 500 *мг/л*. Чистый V не действовал на брожение. Коммерческий препарат V, содержащий четвертичные аммониевые основания в качестве эмульгаторов, замедлял брожение при дозе 50 *мг/л* и полностью останавливал при дозе 50 *мг/л*. С. Иванова

2908. Марочные столовые вина Грузии и способы их улучшения. Беридзе Г. И. (ქართული სამარკო სუფრის ღვინოები და მათი გაუმჯობესების საშუალებანი. გ. ბერიძე), Тр. ин-та виноградарства и виноделия АН ГрузССР, 1956, **9**, 131—150 (груз.; рез. русс.)

Для улучшения качества грузинских столовых марочных вин необходимо: произвести микрорайонирование, организовать накопление резервных виноматериалов. Подчеркивается значение обработки вина теплом и холодом. И. Скурихин

2909. Метод непрерывного брожения в первичном виноделии. Герасимов М. А., Гилядов М Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1953, № 3, 15—19

2910. Метод ускорения стадии созревания вина. Мачавариани (ღვინის მომწიფების სტადიის დაჩქარების მეთოდი. ნ. მაჭავარიანი), Тр. ин-та виноградарства и виноделия. АН ГрузССР, 1956, 9, 151—162 (груз.; рез. русс).

Описана технологич. схема обработки виноматериалов, обеспечивающая ускорение созревания и сокращение продолжительности выдержки шампанских виноматериалов с 3 лет до 1 года, а сухих белых марочных вин — с 3—3,5 до 2 лет с сохранением высоких органолептич. качеств готового продукта. Продолжительность операций (в днях): оклейка и таннизация 5; выдержка на осадках до осветления и фильтрации 15—20; отдых после снятия с осадков 20—25; обработка холодом 5; отдых после обработки холодом 10—15; пастеризация, фильтрация и отдых 25—30. При описанной схеме обработки виноматериалов заметно снижается себестоимость готовой продукции. Г. Ошмян

2911. Стадия созревания вина. Асташева В. А., Виноделие и виноградарство Молдавии, 1953, № 2, 23—27

Пред. сообщ. см. РЖХим, 1954, 17492

2912. Комбинированная термическая обработка вина непрерывным потоком. Герасимов, Кишковский, Бусиловский (Комбинирана термическая обработка на вина в непрекъснат поток. Герасимов М. А., Кишковски Э. Н., Бусиловски С. А.), Лозарство и винарство, 1955, 5, № 3, 186—188 (болг.)

2913. Определение pH вин и коньяков. Скурихин И. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 3, 18—20

Хингидронный метод определения pH дает в коньячных спиртах и крепких винах, по данным автора, ошибку, соответствующую —0,3 и —0,2 pH. Это объясняется большей растворимостью хинона в спирте и нарушением вследствие этого в спиртоводных р-рах равновесия между хиноном и гидрохиноном. В присутствии восстановителей (сульфитов, дубильных и, возможно, красящих в-в) происходит восстановление части хинона в гидрохинон, что также нарушает равновесие. Так как стеклянный электрод не имеет подобных нарушений, то его применение для измерения pH вин и коньячных спиртов приводит к более надежным результатам. И. Скурихин

2914. Винодельческие индексы для оценки качества и характеристики вин. Синсиннату-да-Кошта, Коррея (De la valeur des indices oenologiques au point de vue de la qualité et de la caractéristique des vins ayant droit à appellation d'origine. Cincinnato da Costa L., Correia E. Margarido), Bull. Office internat. vin, 1956, 29, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 370—383 (франц.)

Если хим. анализ вин на содержание спирта, сахара, кислотности, экстракта позволяет в какой-то мере отличать природное вино от фальсификации, то для качеств. оценки вин единственным методом является дегустация. Автор предлагает проводить качеств. оценку португальских вин по ряду показателей (индексов), по процентному содержанию: сульфатов и хлоридов в растворимой золе; K и Na в растворимых щелочах, Ca и Mg в нерастворимых щелочах; щелочность растворимая; щелочность нерастворимая. Автором установлены средние значения этих показателей для каждого типа португальского вина. Таким образом, могут быть установлены индексы для вин всех винодельческих районов и по ним можно производить качеств. оценку вина. Г. Валуйко

2915. О полярографическом определении яблочной кислоты в суслах и винах. 2-е сообщение. Громан, Гильберт (Über die polarographische Bestimmung der Apfelsäure in Traubenmost and Wein. II. Mitteilung. Grohmann H., Gilbert E.), Z. Lebenmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, 103, № 1, 32—41 (нем.)

Описан метод определения яблочной к-ты в виноградных суслах и винах, основанный на осаждении яблочной к-ты в спиртовом р-ре солями серебра. Образовавшееся яблочнокислое серебро растворялось в азотной к-те, ионы серебра осаждались соляной к-той и яблочная к-та определялась полярографически. В винах, богатых дубильными в-вами, предварительно производилось удаление этих в-в ионообменниками. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 2586. О. Захарина

2916. Состав вин и их органолептические свойства. Простосердов Н. Н. (Алкэтуинца винурилор ши ынсушириле лор органолептиче. Простосердов Н. Н.), Грэдинэритур виеритул ши винэритул Молдовей, 1955, № 4, 45—47 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 4, 46—48

Рассматриваются вопросы дегустации.

Н. Простосердов

2917. Аналитическое исследование виноградных вин и европейских спиртных напитков. Акияма, Куно, Ватараи, Симидзу, Харада, Адати, Кубоки (葡萄酒及び洋酒の分析調査. 秋山裕一, 久留耕作, 渡會修正, 清水敦, 原田雅之, 安達錦吾, 久保木幹郎), 日本醸造協會雑誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1954, 49, № 11, 60—58 (япон.)

Приведены результаты анализов белого и красного вина, виски, коньяка и ликеров по следующим показателям: уд. вес., процент спирта, процент экстракта, кол-во редуцирующих сахаров, сивушных масел, фурфурола и метилового спирта. С. Ким

2918. Химические анализы вин в фармацевтической лаборатории. Бергнер, Мейер (Die chemische Untersuchung von Wein im Apothekenlaboratorium. Bergner K. G., Meyer H.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, 95, № 42, 1009—1013 (нем.)

Описана техника оклейки вин желатиной, бентонитом, желтой кровяной солью, обработка активированным углем. Перечислены болезни, пороки и недостатки вин, причины их возникновения, указаны меры по их предупреждению. Для обнаружения фальсификации вин рекомендуется определять: 1. Излишнее подсахаривание вин, превышающее установленные законом нормы,— по уменьшению величины приведенного экстракта, 2. Добавление в вино настоя из выжимок — по снижению величины приведенного экстракта и увеличению зольности вина, 3) Добавление плодо-ягодных вин — по более высокому содержанию сорбита, 4) Подкрашивание синтетич. красителями — пробой с шерстяной нитью. Начало см. РЖХим, 1956, 56605. О. Захарина

2919. Открытие и определение дегидрацетовой кислоты в напитках. Готье, Рено, Хабиб Гадишах (Recherche et dosage de l'acide déhydroacétique dans les boissons. Gautier Jean Albert, Renault Jean, Habib Ghadichah), Ann. falsific. et fraudes, 1956, 49, № 565, 7—21 (франц.)

Дана критич. оценка методов определения и идентификации дегидрацетовой к-ты (I), используемой для консервирования соков, вин и спиртных напитков. Уточнена методика определения I с применением салицилового альдегида (Woods L. A. et coll., Journ. Pharmacol. Exper. Thérap., 1950, 99, 84). Разработана методика экстрагирования I из исследуемых на-

питков с применением хлороформа. При содержании I в кол-ве 25—150 $\mu г/мл$ образца погрешность определения колеблется в пределах от —6 до +4 $\mu г$ и редко доходит до 9 $\mu г$. Чувствительность метода 10 $\mu г/мл$. Установлено, что ацетальдегид, фруктоза и диацетил в тех кол-вах, в которых они обычно содержатся в напитках, практически не оказывают влияния на результаты определения I. Описана методика идентификации I способами: микроскопич. исследования структуры медной соли I, кристаллов I, изолированных возгонкой; определения т-ры плавления I под микроскопом; применения р-ции образования динитрофенилгидразона I.
Г. Ошмян

2920. **Исследование пригодности итальянских и других видов бентонита к использованию в качестве осветлителей в виноделии.** Де-Роза (Indagine comparativa sull'impiego di alcune bentoniti italiane ed estere come chiarificanti in enologia. De Rosa Tullio), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 3, 819—840 (итал.; рез. англ.)

С помощью нефелометра Пульфриха была проверена степень осветления белого сухого вина под воздействием различных дозировок 18 образцов исследуемых бентонитов, используемых в сочетании с желатиной или с последующим добавлением желатины. Некоторые виды бентонита оказались очень эффективными по скорости образования осадка и результатам осветления.
Г. Ошмян

2921. **Определение с помощью вискозиметра необходимости в очистке яблочного сока при приготовлении сидра.** Жаккен, Тавернье (Test viscosimétrique pour déterminer l'aptitude a la defécation des mouts de pommes à cidre. Jacquin P., Tavernier J.), Inds aliment. et agric., 1956, **73**, № 3, 161—169 (франц.)

Проводится пробная обработка яблочного сока ферментными осветлителями и на основании показаний вискозиметра до и после обработки определяется необходимость применения такого осветления для всей партии сока.
Г. Валуйко

2922. **Таннин виноградных косточек. Сравнительное изучение таннина галловых орешков с точки зрения применения в виноделии.** Вилар-Роза-да-Кошта (Le tannin du pépin du raisin. Étude comparative sur le tannin de la noix de galle, au point de vue de son application aux vins. Vilar Rosa da Costa M. A.), Bull. Office internat. vin., 1956, **29**, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 337—344 (франц.)

Таннизация вина известна с древних времен, когда вино наливалось в новые бочки, из которых извлекался таннин (I), и вкус вина улучшался. I обладает консервирующими, осветляющими и антисептич. свойствами. Вино, содержащее I, имеет меньшее опьяняющее действие, чем то же вино без I. I придает окраску вину, что особенно важно для вин из сусла-самотека. Автор нашел содержание I: в гребнях 0,7—3,5%; в кожице 0,3—4,3%; косточках 2—8%. Максим. содержание I наблюдается в момент созревания винограда. Сравнивается I из виноградных косточек (IK) и галлотаннин (IГ). IK трудно растворим, окрашивает р-р и дает тяжелый осадок темно-красного цвета. IГ растворяется легко, р-р имеет интенсивный лимонно-желтый цвет. IK дает с $FeCl_3$ рыхлый темно-зеленый осадок, а IГ плотный голубоватый осадок. С бромной водой IK дает молочный осадок, IK осадка не дает. На основании этих р-ций автор относит IK к таннинам пирокатехиновой группы, а IГ к таннинам пирогаллоловой группы. Рекомендуется применять галлотаннин, который обладает лучшими оклеивающими свойствами и удаляет большие кол-ва Fe и Cu, что особенно важно при оклейке вин перед розливом. Вводится понятие «осаждающая сила» I — выражается в г желатины, которые могут быть осаждены 100 г I. Дается методика ее определения. Употребляемый в практике виноделия термин «энотаннин» обозначает не происхождение I, а область его применения; поэтому следует его именовать «таннин винодельческий».
Г. Валуйко

2923. **Пригодность гибких искусственных шлангов к использованию для перемещения напитков.** Махер (Die Eignung von flexiblen Werkstoffschläuchen als Getränkeleitungsmaterial namentlich für den Bierausschank. Macher Lorand), Brauwelt, 1955, **B95**, № 36-37, 505—509 (нем.)

Некоторые пластификаторы, входящие в состав гибких искусств. шлангов (ГШ), обладают свойствами ядовитых в-в, что обусловливает пригодность ГШ к использованию для перемещения напитков. Описана методика исследования ГШ на предмет определения их пригодности к использованию в пищевой пром-сти. Установлено, что использование ГШ при произ-ве напитков противопоказано, если крепость спирта свыше 30%, тогда как для пива оно, как правило, приемлемо.
Г. Ошмян

2924. **Об уходе за фильтр-прессами.** Эмх ((Unterlagen für die Pflege von Schichtenfiltern. Emch F.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, **64**, № 7, 135—138 (нем.)

Описаны и иллюстрированы фотоснимками типичные случаи коррозии элементов фильтров, применяемых в виноделии. Как правило, коррозии подвергаются участки, малодоступные для систематич. чистки благодаря воздействию на металл продуктов распада скопляющегося шлама. Приведены конструкции современных фильтров с выносными, легко прочищаемыми каналами.
Н. Гарденин

2925. **Переработка первичных продуктов в промышленности безалкогольных напитков.** Гантнер (Verarbeitung neuzitlicher Grundstoffe in der alkoholfreien Getränkeindustrie. Gantner Ferdinand), Internat. Fachzeitschrift Brau.-Gärungs- und Kältetechn., 1956, **9**, № 5, 85—88 (нем.)

Приводятся современные данные по качеств. показателям и способам переработки сырья и полупродуктов, применяемых в произ-ве безалкогольных напитков.
Г. Ошмян

2926. **Опытное приготовление газированного и пенящегося слабоалкогольного напитка из концентрированного виноградного сусла.** Бремон, Ружьё, Куртуазье (Essai de préparation d'une boisson faiblement alcoolisée, mousseuse et gaszeuse en partant du moût de raisin concentré. Bremond E., Rougieux R., Courtoisier A. J.), Rev. agric. Afrique Nord, 1956, **54**, № 1, 909, 223—225; Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 13, 569—571 (франц.)

Разработана принципиальная схема приготовления из виноградного сусла напитка, весьма близкого по своим органолептич. свойствам к пиву. К предварительно разб. конц. суслу, из расчета конечного содержания спирта в готовом напитке в пределах 4—7%, добавляют 15—30 г/л декстринов, 0,5—1 г/л азотистых в-в и 1,25—1,75 г/л хмеля, кипятят около 30 мин., фильтруют, засевают 1% низовых пивных дрожжей, сбраживают до плотности 1,012 при т-ре 8—9° (~7 дней), дображивают при 2° в 50-литровой посуде в течение 2 месяцев, фильтруют через кизельгур и разливают в бутылки. Приготовленный описанным способом напиток получил хорошую органолептич. оценку.
Г. Ошмян

2927. **Применение полярографа при анализе напитков. Сообщение 2. Количественное определение меди в соках и сброженных напитках полярографом.** Таннер, Ричлер (Der Polarograph als Hilfsmittel für Getränkeanalysen. Mitteilung. 2. Die quantitative

polarographische Bestimmung von Kupfer in süssen und vergorenen Getränken. Tanner H., Rentschler H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, 46, № 2, 209—219 (нем.; рез. англ., франц.)

10 *мл* несброженного плодового сока или 20 *мл* виноградного (плодового) вина озоляют обычным способом. Обработкой 3 *мл* конц. HCl минер. соли переводят в хлориды, высушивают 3 часа при 300° и растворяют в 1 *мл* *н*-HCl. Р-р водой переводят в мерную колбу на 10 *мл*, нейтрализуют *н*-NH_4OH (по фенолфталеину), добавляют 2 *мл* р-ра электролитов (240 *г* этилендиамина и 107 *г* NH_4Cl в 1 *л* воды) и полярографируют в специально сконструированном для определения Cu^{2+} электролизере. Анализ большого кол-ва образцов соков и вин показал, что содержание в них меди (в среднем 3—6 *мг/л*) значительно ниже нормы, допускаемой пищевым законодательством. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 28190. В. Гурни

2928. Определение следов никеля в солодовых напитках. Кенигсберг, Стоун (Determination of traces of nickel in malt beverages. Kenigsberg Morris, Stone Irwin), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1339—1340 (англ.)

Попадание в пивное сусло даже очень незначительных кол-в никеля оказывает токсическое действие на дрожжи и замедляет брожение, а в готовом пиве приводит к скоплению газа. Предлагается колориметрич. метод определения никеля в сусле и пиве. Производится сухое озоление жидкости, растворение остатка в разб. соляной к-те и экстрагирование р-ром дитизона в четыреххлористом углероде (для определения меди или железа). Водн. слой обрабатывается диметилглиоксимом и бромной водой и подщелачивается. По интенсивности красно-коричневого окрашивания фотометром определяется содержание никеля. Метод очень точен. Результаты не зависят от присутствия меди или железа. Н. Простосердова

2929 К. Дистилляция и дистилляционные аппараты в винокурении. Каминский (Destylacja i aparaty destylacyjne w gorzelnictwie. Kaminski Stefan, Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywcz., 1956, 85, 3 nlb. s., il., 4,40 zł) (польск.)

2930 К. Технология ликеро-водочного производства. Грицюк И. Г., Ройтер И. Н., (Technologia fabricării lichiorurilor şi a rachiurilor industriale. Griţiuk I. G., Roiter I. M., Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tehn., 1955, 351 p., il., 16, 40 lei) (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 15662

2931 К. Сырье и технология пивоваренного производства. Учебник для I курса технических школ (Söripari anyag — és gyártásismeret. 1. Az élelmiszeripari iparitanulóiskolák söripari szakának. 1. oszt. számára. Stráhl Antal. Budapest, Müszaki Kiado, 1955, 227l., Iskára 7 Ft) (венг.)

2932 К. Вино, его приготовление, обработка и исследование. 3-е издание. Фогт (Der Wein. Seine Bereitug, Behandlg u. Unters. 3. Aufl. Vogt Ernst. Stuttgart, Ulmer, 1955, 260 S., 9.80 DM) (нем.)

2933 Д. Себестоимость продукции спиртовой промышленности Белорусской ССР и пути ее снижения. Лепета Д. Д. Автореф. дисс. канд. экон. н., Ин-т экон. АН БССР, Минск, 1956

2934 Д. О регулировании ускоренной обработки столовых вин по величине окислительно-восстановительного потенциала. Липис Б. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Краснодарск. ин-т пищ. пром-сти, Краснодар, 1956

2935 П. Спиртовые погоны. Хендри, Грин, Мензис (Alcoholic distillates. Hendry H., Green J., Menzies P. M. B.). Австрал. пат. 163340, 30.06.55

Для улучшения вкусового достоинства спиртовых погонов их обрабатывают синтетич. полимерным катионобменным материалом, содержащим свободные кислотные группы. В. Гурни

2936 П. Биохимический контроль проращивания зерна. Столлер (Biochemical control of cereal grain germination. Stoller Benjamin B.) [Pabst Brewing Co.]. Пат. США 2698275, 28. 12. 54

Предложен способ контроля проращивания зерна, состоящий в том, что зерно проращивают до появления ростков, пробу частично проросшего зерна заливают дистилл. водой, проращивают дополнительно 24 часа до снижения pH < 6 с выдержкой при этом pH не свыше 30 мин. Подкисленное зерно обрабатывают растительным гормоном из группы арил- и арилоксиалифатич. карбоксиловых к-т, их эфиров, амидов и солей при условии, что замещение происходит в арильном кольце и что во всяком случае один заместитель находится в пара-положении; при наличии незамещ. арил- и арилоксиалифатич. к-т предпочтительнее использовать α-, чем β-формы. После упомянутой обработки заканчивают проращивание зерна. Г. Ошмян

2937 П. Процесс изготовления пива. Клебер (Procédé de fabrication de bière. Kleber Willy) [Ultrakust-Geratebau Dr. Ing. Oswald Raudszus]. Франц. пат. 1063813, 7.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 493 (франц.)]

Хмель в виде измельченных шишек задается в сусло или в водн. р-ры (холодные, теплые или кипящие). Лучшее растворение и превращение основных горьких в-в хмеля достигалось при помощи звукогенератора. Охмеленное таким образом сусло используется обычным способом для изготовления пива. В. Платонова

2938 П. Улучшение в способе изготовления пива. Бинц, Шультхейс (Mejoras en el procedimiento para la fabricación de cerveza. Bienz Otto, Schultheis Wilhelm Eberhard). Мексик. пат. 55355, 6.04.55

Патентуются условия для приготовления пива: повышенная т-ра при варке и постоянная или периодич. обработка перерабатываемых продуктов ультразвуком. И. Залекер

2939 П. Способ осветления сусла и пива (Method of clarifying malt liquors orbear) [Aktiebolaget Separator]. Англ. пат. 715988, 22.09.54

Сусло сначала обрабатывают на сепараторе для осаждения твердых частиц дрожжей и белковых в-в, после чего его охлаждают и затем освобождают от более мелких частиц фильтрацией. Пиво при т-ре ~ 5° подается в сепаратор, герметически закрытый, для предупреждения утечки CO_2 и предохранения пива от соприкосновения с воздухом. Из сепаратора пиво поступает в охладитель противоточного типа, в котором хладоагентом служит охлажд. рассол; здесь пиво охлаждается до —2°. Далее пиво поступает на фильтрпресс, который во время работы должен предохраняться от сотрясений, чтобы не вызвать завихрений в охлаждающем рассоле и не допустить подъема температуры. С. Светов

2940 П. Очистка оборудования пищевого производства. Крауч, Кей (Cleansing food handling equipment. Crouch Eric A. C., Kay Eric) (Imperial Chemical Industries Ltd). Канад. пат. 509966, 8.02.55

Предлагается средство для очистки и стерилизации оборудования пивоваренного произ-ва в виде водн. р-ра, содержащего галоиды додецил- и тетрадецилпиридина, очищ. от пиридина, и его неорганич. солей

одновременной обработкой кипящей водн. щелочью при pH 8 и активированным углем. А. Емельянов

2941 П. Внутреннее покрытие из пластмассы (поливинилхлорида или его производных) для затворов винных бочек. Массаль (Revêtement intérieur en matiére plastique, polychlorure de vinyle ou ses dérisés, des portes et trappes de cuves a vin. Massal G. J.). Франц. пат. 1055409, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6159 (нем.)]

Для предотвращения порчи вина на металлич. затворы винных бочек с внутренней стороны наносят покрытие из поливинилхлорида. М. Альбам

2942 П. Способ получения концентрата из напитка. Мутон (Method of making beverage concentrate. Mouton Robert F.). Пат. США 2728673, 27.12.55

Спиртной напиток, полученный их хлебного сырья методами брожения, расхолаживают до —50°, создают разрежение в пределах 50—200 μ рт. ст. и поддерживают холод на заданном уровне почти до полного удаления из напитка воды, спирта и CO_2. Г. Ошмян

2943 П. Способ получения глицерина методами брожения (Verfahren zur Herstellung von Gärungsglycerin) [Backhefe G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927263, 2.05.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8518 (нем.)]

Сахара или сахаросодержащие материалы подвергают многоступенчатому сбраживанию дрожжами в в присутствии сульфитов и при повторном использовании барды. Вначале брожение ведут при т-ре 23—25°, а затем ее повышают. Периодич. снижение т-ры брожения оказывает тормозящее действие на процессы брожения. Г. Ошмян

См. также: Морские водоросли для питания дрожжей 423Бх. Очистка сточных вод дрожжевых заводов 1856. Снабжение водой спиртовых з-дов 1810. Вода для сакэ 1772. Строение лупулонов 1086. Опред. лимонной к-ты 121.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов, А. Л. Прогорович*

2944. Главные направления автоматизации пищевой промышленности. Черяковский (Hlavní směry automatisace v potravinařském prumyslu. Čeřovský Jaroslav), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 3, 108—113 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Даны краткое сравнение и оценка различных автоматич. способов измерения и регулирования технологич. процессов, указаны возможности применения автоматизации в отдельных отраслях пищевой пром-сти. А. Прогорович

2945. Возможности применения электроники в пищевой промышленности. Свёнтек, Познанский (Możliwości zastosowania elektroniki przemysłowej w technologii żywności. Swiątek A., Posnanski S.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 8, 319—321 (польск.; рез. русс., англ.)

Обзорная статья о применении ВЧ-токов в пищевой пром-сти. Библ. 26 назв. Я. Штейнберг

2946. Применение ультрафиолетовых лучей в пищевой промышленности. Галанин Н. Ф., Головкин Н. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 45—52

Рассмотрена теория бактерицидного действия УФ-лучей, а также результаты применения УФ-облучения для обеззараживания воздуха и тары на предприятиях пищевой пром-сти. Приведены данные по облучению мяса и мясных продуктов, сыров, цитрусовых плодов, молока. А. Емельянов

2947. Значение радиоизотопов для пищевой промышленности. Кветонь (Význam radioisotopů pro potravinářský průmysl. Květoň Miroslav), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 12, 578—587 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Обзор достижения в области ядерной физики. Рассмотрено значение изотопов для научного исследования и практич. применения в пром-сти. Особое внимание уделено применению изотопов в пищевой пром-сти для холодной стерилизации овощей, муки, мяса и для удлинения сроков хранения картофеля. Библ. 12 назв. Е. Шнайдер

2948. Применение ионизирующего излучения в пищевой промышленности. Шовен (L'utilisation des rayonnements ionisants dans l'industrie des denrées alimentaires. Chovin P.), Ann. falsific. et fraudes, 1956, **49**, № 569, 203—206 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 73500

2949. Расчет режима термической обработки пищевых продуктов. I. Температуры ниже 100°. Ваш, Прост (Hövel tartósított élelmiszerek hökezelésének kiszámítása. I. 100 C° alatti hömérsékletek. Vas Károly, Proszt Gizella), Élelm. ipar, 1954, **8**, № 8, 230—235 (венг.)

Рассмотрены теоретич. и эксперим. основы расчетов времени стерилизации. А. Емельянов

2950. Прогреваемость консервов. Чарлетт (Heat penetration into canned food. Charlett S. M.), Canning and Packing, 1956, **26**, № 301, 9—11 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 14790.

2951. Поправка на показания термопары при определении скорости прогревания. Экунд (Correction factors for heat penetration thermocuples. Ecklund O. F.), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 43—44 (англ.)

Изучены ошибки, происходящие при измерении скорости прогревания консервов в металлич. банках разного размера, зависящие от конструкции применяемой термопары. Приведены соответствующие поправки. Т. Сабурова

2952. Изучение колебаний температуры при хранении мороженых пищевых продуктов. Николас, Шоу (Studies of temperature variations in stored ff. Nicholas John E., Shaw Mark D.), Frosted Food Field, 1955, **21**, № 1, 30, 40—41 (англ.)

Проведены лабор. исследования колебаний т-ры замороженных продуктов при хранении их в специально устроенных камерах объемом 0,85 $м^3$, расположенных в помещении с постоянной т-рой — 4,4°. Продукты хранились в трех камерах при т-рах, напр.: —12,2, —17,7 и —28,9°. В каждой камере при помощи термопар отмечалась т-ра в 12 симметрично расположенных упаковках продуктов. Наблюдения показали, что т-ра в различных точках камер колеблется в значительных пределах; так, для камеры с номинальной т-рой—12,2° фактически средние т-ры, взятые за 5-часовой период непрерывного наблюдения для различных пунктов, колебались от —10,4 до —12,5° при средней т-ре для всех 12 пунктов —11,3°. Это указывает на необходимость индивидуально учитывать т-ру отдельных точек камеры при проведении точных эксперим. работ. С. Светов

2953. О природе связи между скоростью отвода тепла и перемещением влаги при замораживании пищевых продуктов. Чижов Г. Б., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 33

Распределение кристаллов льда и их размеры в замороженных пищевых продуктах зависят от скорости замораживания и миграции влаги. В практич. условиях приемлема средняя скорость замораживания $\geqslant 5—6 \cdot 10^{-3}$ *м/час*, миним. $\geqslant 3—4 \cdot 10^{-3}$ *м/час*. При конструировании и эксплуатации морозильных устройств необходимо обеспечивать максим. скорость заморажи-

вания рациональной комбинацией толщины продукта, величины коэфф. теплоотдачи и обеспечением максим. температурных напоров. А. Емельянов

2954. **Изучение остаточной микрофлоры стерилизованных консервов. Пашев, Бешков, Ламбрев** (Проучване остатъчната микрофлора на стерилизираните консерви. Пашев Ил. П., Бешков М. Н., Ламбрев Б. К.), Науч. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив, 1955, **2**, 163—182 (болг.; рез. русс.).

Изучена остаточная микрофлора 1169 банок различных плодоовощных и мясных консервов. Установлено, что в 15.42% консервов содержатся различные виды бактерий. Наиболее высокий процент нестерильных консервов отмечен среди компотов (29,03%), самый низкий — у мясных консервов. Из числа изолированных бактерий 58,13% относились к спорообразующим (*B. mesentericus*, *B. subtilis*, *B. mycoides*, *B. megatherium*) и 41,87% к неспорообразующим (кокки 70.83% и палочки 10.43%). Первые чаще встречались в овощных консервах без масла, маринованных консервах, компотах, реже в мясных и овощных консервах с маслом. Остаточная микрофлора имеет эпифитное происхождение. А. Прогорович

2955. **О стерильности консервов. Роуан** (Are canned foods sterile? Rowan M. K.), S. Afric. Shipp. News and Fishing Ind. Rev., 1956, **11**, № 5, 63, 65, 67, 69, 71, 73, 75 (англ.)

На основании разбора опубликованных и неопубликованных работ делается вывод о том, что в доброкачественных консервах могут быть обнаружены жизнеспособные формы бактерий, выдержавшие стерилизацию, развитие которых в данных условиях подавлено. Присутствие их устанавливают только бактериологич. анализом при тщательном соблюдении условий, исключающих попадание микроорганизмов из воздуха. При отсутствии физических и органолептич. данных о нестерильности консервов после термостатной выдержки обнаружение их нестерильности бактериологич. исследованием свидетельствует или о наличии в банках покоящихся форм, или об ошибках исследования. В этих случаях нет оснований считать консервы недоброкачественными. Библ. 25 назв. А. Емельянов

2956. **Самозамораживание в вакууме. Рыжова Е. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 109—112

Исследование процесса замораживания влажных капиллярнопористых тел в вакууме установило, что коэфф. теплоотдачи в этом случае выше, чем при сублимации, что обеспечивает максим. скорость замораживания. А. Емельянов

2957. **Применение газа для сушки пищевых продуктов. Ан** (L'emploi du gaz pour le séchage des produits alimentaires. Embs M.), Inds. agric. et aliment., 1954, **71**, № 4, 347—351 (франц.)

Описано применение ИК-лучей для термич. обработки продуктов. Источники излучения — металлич. трубы, нагреваемые проходящим внутри газом в смеси с воздухом до 300°, с эмиссией ИК-лучей с длиной волны 5 μ или металлич. панно, обогреваемые горящей внутри их смесью воздуха с газом до 400° с эмиссией ИК-лучей с длиной волны 1,5—2 μ. Приводятся данные о применении ИК-лучей для запекания и подсушивания сардин (производительность аппаратуры 120 *кг/ч*), а также для сушки кондитерских изделий и для выпечки хлеба. А. Емельянов

2958. **Сравнительная оценка качества продуктов физическими и органолептическими методами. Шварц** (Which really point the way in tests of a product? Schwartz Noel), Food Engng, 1954, **26**, № 7, 64—65, 162, 165—166 (англ.)

Проведены опыты определения качеств. изменений жареных зерен кукурузы физ. и органолептич. способами при хранении их до 11 дней при 32° и 85% относительной влажности воздуха и в тех же условиях, но с облучением УФ-лучами. Периодически определяли прогоркание образцов по перекисным числам и проводили дегустационную оценку по 9-бальной схеме. Сравнение полученных результатов установило, что органолептич. оценки более чувствительны, чем физ. испытания. А. Емельянов

2959. **Амино-карбонильная реакция пищевых, в частности молочных, продуктов. Адати** (食品のアミノ-カルボニル反應・特に乳製品について・足立達), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan, Chem., 1955, 9, № 6, 23—34 (япон.)

Обзор. Библ. 171 назв.

2960. **Открытие сахарина при помощи хроматографии. Марини** (Ricerca cromatografica della saccarina. Marini Egidio), Boll. lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 3, 80—81 (итал.)

Для открытия сахарина в пищевых продуктах эфирную вытяжку из последних хроматографируют восходящим способом на бумаге ватман № 1, применяя в качестве р-рителя смесь CH_3OH (30,8%), $C_5H_{11}OH$ (15,2%), C_6H_6 (46,0%) и воды до 100,0%. Проявляют 2%-ным спирт. р-ром дихлоргидрата N-1-нафтилэтилендиамина. Хроматограмму рассматривают в УФ-свете. Сахарин дает розово-фиолетовое пятно с R_f 0,42. Б. Афанасьев

2961. **Микробиология пищевых предприятий. Дик** (Microbiology for the food plant. Dick M. I. B.), Food Technol. Austral., 1956, **8**, № 3, 141, 143, 147, 149; № 4, 191, 193, 195 (англ.)

2962. **Пищевые продукты. Матчетт, Лёзекке** (Food. Matchett John R., Loesecke Harry W., von), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, Part. II, 623—632 (англ.)

Обзор литературы по методам исследования пищевых продуктов (определение влаги, белков и аминокислот, жиров, углеводов, к-т, витаминов, ферментов, зольных в-в, вкуса и цвета, остатка инсектицидов, бактериальной зараженности). Библ. 313 назв. А. Прогорович

2963. **Биологически активные продукты конденсации сахаров и аминокислот или белков в пищевых продуктах. Береш, Мацелка** (Élettanilag hatékony, cukrok és aminosavak vagy fehérjék kondenzációjával keletkező vegyületek az élelmiszerekben. Béres Tibor, Maczelka László), Élelm. ipar., 1956, **10**, № 3, 72—74 (венг.)

Из пищевых продуктов, содержащих много меланоидов и редуктонов, удалось выделить фракции фульвиновых и гуминовых к-т, первая показала сходство с торфяной фульвиновой к-той (I). Меланоидин, полученный в щел. среде из глюкозы и гликоля, оказался также сходным с I. Редуктоны и меланоиды хроматографируются аналогично I, а также оказывают фунгистатич. действие на патогенный гриб *Epidermophyton Kaufman Wolf*. Предполагается, что некоторые фракции меланоидов относятся к той же хим. группе, что и фульвиновые кислоты. Г. Юдкович

2964. **О помольных качествах пшеницы как сортовом признаке. Лейн, Флексиг** (Über die Mahlfähigkeit als Sorteneigensch aft. Lein A., Flechsig J.), Getreide und Mehl., 1956, **6**, № 1, 1—4 (нем); Milling, 1956, **126**, № 24, 721—722, 726—727 (англ.)

Влияние сортности пшеницы на ее помольные качества изучалось в опытах выращивания 18 озимых сортов в двух различных по условиям произрастания районах в течение двух лет. Определялись объемный вес, вес 1000 зерен, содержание золы в зерне, выход муки и

крупных отрубей, выход драной крупы, вымол крупок, крупичатость, содержание крахмала в отрубях и в муке. На основании математически обработанных результатов установлено заметное влияние сорта на выход крупных отрубей, крупичатость и содержание золы в мелких отрубях. Менее выраженное влияние сорта отмечено на вес 1000 зерен, выход муки и драной крупы, вымол крупок и содержание крахмала в отрубях. Самое незначительное влияние сорта найдено в отношении объемного веса, содержания золы в зерне и муке и кол-ва оболочек в зерне. Приводятся результаты подсчетов коэфф. корреляции между различными показателями помольных качеств пшеницы, сортностью и условиями произрастания. А. Емельянов

2965. Процесс скоростного кондиционирования пшеницы при подготовке зерна к помолу. Тарутин П. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1956, № 31, 5—24

Рассмотрены теоретич. основы скоростного кондиционирования пшеницы (СКП), схема процесса и его технология, а также результаты исследований СКП на эксперим. мельнице Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки. СКП состоит из следующих операций: 1) подсушка зерна, 2) пропаривание, 3) краткое отволаживание зерна в нагретом состоянии, 3) отхлаждение — мойка зерна холодной водой, 4) удаление избыточной влаги с поверхности зерна, 5) отволаживание зерна ~ 3 часа. СКП входит в схему подготовки зерна к помолу и производится между «черной» и «белой» очисткой зерна. Проведенными опытами СКП установлено, что для пшениц второй группы стекловидности время кондицирования уменьшается в 4—6 раз по сравнению с холодным кондиционированием, при этом улучшаются показатели качества муки по цвету на 3—4 ед. и более, по зольности на 0,02—0,03%; это позволяет увеличить выход муки высоких сортов примерно на 2%. Отмечено также улучшение хлебопекарных качеств муки (укрепление слабой клейковины) и улучшение мукомольных качеств зерна. А. Емельянов

2966. Модернизация полумеханизированной мельницы для ржи и пшеницы. Симонидес (Umstellung einer halbautomatischen Roggen Weizenmühle auf Durchgangsmüllerei. Simonides Hans), Bäcker und Konditor, 1953, 9, № 4, 20 (нем.)

Перевод малых с.-х. и средних полумеханизированных мельниц на полностью механизированные и выработку сортовой муки стал возможным благодаря наличию спец. станков-автоматов для драньяя, возможности применять разделение вальцевой линии станков на несколько отделений, вертикального подразделения рассевов, применения деташеров и пневмотранспорта промежуточных продуктов. Приводится описание и схема сортового помола полумеханизированной мельницы, переведенной с 8 на 11—12 систем и на полную механизацию процесса помола. Первая система, в зависимости от вида перерабатываемого зерна, может быть использована для предварительного плющения (переработка ржи), либо в качестве первого дранья с установлением необходимой относительной скорости вращения вальцевых вальков, в случае переработки пшеницы. С целью наиболее полного вымола дунстов предусматривается возможность дополнительного оборота дунстовых продуктов на последних системах. Б. Зибель

2967. Лабораторные опытные помолы. Их значение и выполнение. Феллер (Versuchsmüllerei — ihre Bedeutung und Durchführung. Feller Kurt), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 4, 21—22 (нем.)

Дается краткое описание лабор. опытной мельничной установки, работающей по схеме 5 драных, 3 шлифовочных и 10 размольных систем. На такой установке представляется возможным моделировать процесс помола. В задачи лабор. опытных помолов входит определение мукомольных (а также хлебопекарных) свойств партий пшеницы, поступающих на переработку, установление наилучших режимов подготовки зерна к помолу (увлажнение, отлежка, кондиционирование), правильный подбор партий пшениц для составления помольных смесей и др. Приводится описание опытной мельничной установки, состоящей из вальцевого станка с вальками диам. 220 *мм*, длиной 150 *мм*, двухрукавного рассева с 2×8 разъемных ситовых рамок. На драной половине можно получить 5 промежуточных продуктов, на размольной — 3. Имеются 4 пары валков с разной нарезкой, одна пара гладких валков и 20 ситовых рамок, при помощи которых можно осуществить необходимые режимы помола. Зерноочистка состоит из аспиратора, высокопроизводительного триера и комбинированной щеточно-обоечной машины. Дается фото установки и схема помола. Б. Зибель

2968. Загрязнение продуктов помола в процессе выработки частицами животного происхождения. Хампель (Verunreinigungen tierischer Herkunft (Filth) im Vermahlungsdiagramm. Hampel G.), Getreide und Mehl., 1955, 5, № 7, 50—52; № 8, 58—61 (нем.)

Рассмотрен вопрос о загрязнении продуктов помола зерна частицами животного происхождения (волосками грызунов, частицами насекомых) и методах их определения. Приводятся данные, показывающие, что с помощью зерноочистительных машин содержание загрязнений может быть значительно снижено и даже доведено до нуля. Содержание частиц насекомых колеблется в зависимости от степени заражения мельниц и систем в значительных пределах. Обычно наибольшее кол-во загрязнений наблюдается в продуктах последних драных, размольных и вымольных систем. Б. Зибель

2969. Гигроскопическое равновесие продуктов из цельнозерного риса. Хаустон, Кестер (Hygroscopic equilibria of whole-grain edible forms of rice. Houston D. F., Kester E. B.), Rice J., 1955, 58, № 8, 19—22, 43; Food Technol., 1954, 8, № 6, 302—304 (англ.)

Результаты измерения равновесной влажности пропаренного и быстроразваривающегося (вымоченного, сваренного до полуготовности и высушенного способами, обеспечивающими пористость и мягкость продукта) риса. При 25 и 37° и относительной влажности воздуха: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90% равновесная влажность пропаренного риса соответственно равна: 5,9 и 4,9; 8,0 и 7,0; 9,5 и 8,4; 10,9 и 9,8; 12,2 и 11,1; 13,3 и 12,3; 14,1 и 13,3; 15,2 и 14,8; 19,1 и 19,1; быстроразваривающегося риса: 5,5; 7,4; 8,9; 9,7; 10,5; 11,5; 13,1; 15,4 и 20,1. А. Емельянов

2970. Быстрое определение влажности муки и клейковины в электрическом поле высокой частоты. Питермат, Мас (Le dosage ultra-rapide de l'humidité dans les farines et le gluten essoré, dans un champ électrique à haute fréquence. Pietermaat F. P., Maes E.), Fermentatio, 1955, № 1, 30—39 (франц.)

Проведены опыты определения влажности в пшеничной муке (с влажностью ~ 15% и содержанием золы 0,482—0,729% на сухое в-во) и в клейковине, отмытой из этой муки, в электрич. поле высокой частоты (ЭПВЧ) от генератора мощностью ±100 *вт* с частотой 10^6 периодов в 1 сек. Установлено, что высушивание клейковины в течение 10—12 мин. в ЭПВЧ дает примерно такие же результаты, как и определение влажности в ней в течение 16 час. при 100—115°. Определение влажности в муке ЭПВЧ требует 15 мин. Точность 0,15%. А. Емельянов

2971. Ускоренный метод определения хлебопекарной силы пшениц. Леклер (Une méthode rapide d'ap-

préciation de la force boulangère des blés. Leclercq Jacques), Meunerie franç., 1955, № 100, 26—28 (франц.)

Для ускоренного определения хлебопекарной силы пшениц, соответствующей W альвеографа, продолжительное время пользовались методом Пельсхенке. Однако во многих случаях, главным образом для пшениц со средними величинами W, наблюдаются несоответствия между величиной показателя Пельсхенке и W. Поиски другого экспрессного метода привели к использованию регистрационной тестомесилки, типа фаринографа Брабендера. 55 *г* чистого зерна последовательно размалывают на двух лабор. мельницах до получения продукта проходом через шелкотканное сито с отверстиями до 1 *мм*. 50 *г* полученной муки замешивают с 35 *мл* дистилл. воды в регистрационной тестомесилке в течение 15 мин. Характеристики кривой замеса подвержены колебаниям в зависимости от хлебопекарной силы пшениц (определяемой по W). Установлена математич. зависимость между W альвеографа и величиной консистенции теста AO и тестообразования OB, в виде площади F заключенного между ними треугольника OAB. Эта зависимость выражается ур-нием $W = 0,988\ F + 7,618$. Для сравнения с W была принята величина $F' = 0,938\ F + 7,618$ Б. Зибель

2972. Анализ калорийности риса. Нагахара (米のカロリーはどうして決めて いるか. 永原太郎), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 1, 54—57 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв.

2973. Об измеримом действии воды при проведении пробы Пекара с фотометрированием. Гальтер (Über meßbare Wassereinwirkung bei der photometrierten Pekarprobe. Galter), Mühle, 1956, 93, № 31, 436 (нем.)

Приводятся результаты измерений фотометрич. яркости муки в зависимости от длительности действия воды на исследуемый образец муки. А. Емельянов

2974. Еще раз о теории и практике выхода теста. Дозе (Nochmals: Theorie und Praxis der Teigausbeute. Doose Otto), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 7, 5—6 (нем.)

Дается определение термина «выход теста», под которым понимают вес теста, полученного из 100 вес. ч. муки, включая дрожжи, соль и другие добавки (за исключением сдобного теста), примеры его подсчета для разных случаев. Приводится перечень причин повышенного и пониженного выходов теста, а также теоретич. величины последнего для различных видов хлеба. См. РЖХим, 1956, 76712. А. Емельянов

2975. Теория и практика выходов теста. Виссинг (Theorie und Praxis der Teigausheuten. Diskussionsbeitrag. Wissing O.), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 6, 25 (нем.)

Замечания к статье Гротелюшена (РЖХим, 1956, 76712). А. Емельянов

2976. Использование в хлебопечении ржаной муки из проросшего зерна. Леммерцаль (Wie verarbeite ich auswuchsgeschädigtes Mehl? Lemmerzahl J.), Backer und Konditor, 1955, 9, № 11, 6—7 (нем.)

Излагаются основные принципы использования муки из проросшего зерна и даются указания как получить из такой муки хлеб хорошего качества. Конечная кислотность хлеба в пределах 7° сама по себе не всегда в состоянии предупредить появление пороков хлеба, связанных с особенностями муки из проросшего зерна. Самое главное в процессе приготовления теста из такой муки это своевременно доводить кислотность его до 7°, с тем чтобы предупреждать во время тестоведения излишний распад крахмала на декстрин и мальтозу, что и является основной причиной низкого качества мякиша и пористости хлеба. Приводятся графики тестоведения по отдельным этапам. Б. Зибель

2977. О влиянии дрожжей на хлебопекарные свойства муки. Свенсон (Neuere Erkenntnisse über den Einfluß der Bäckerhefe auf die Backfähigkeit des Mehles. Svenson J.), Cetreide und Mehl., 1955, 5, № 3, 17—21 (нем.)

Приводятся критич. замечания и эксперим. данные о влиянии свойств прессованных дрожжей на хлебопекарные особенности муки, главным образом из проросшей пшеницы и ржи. Установлено, что для получения нормального хлеба из такой муки, не всегда необходимо применять высокую кислотность теста. Хорошее действие может оказать использование прессованных дрожжей с малым содержанием ферментов. Для этой цели необходимо было бы селекционировать такие расы дрожжей, ферментативный комплекс которых, при наличии необходимой подъемной силы, не оказывал бы разлагающего действия на углеводный комплекс муки и тем самым не вызывал бы ухудшения хлебопекарных свойств муки из проросшего зерна, либо содержащего слабую клейковину. Рассматриваются особенности наиболее важных ферментов, содержащихся в дрожжах. Обсуждается вопрос об использовании дрожжевых вытяжек, применение которых обеспечивает равномерное разрыхление теста, высокое качество хлеба и уменьшает способность его к черствению. Библ. 15 назв. Б. Зибель

2978. Влияние добавок на питательность и органолептические свойства хлеба. Хишпанская, Плонская, Рутчинская-Сконечная, Шаховская, Заленский (Wpływ dodatkow innych artykułów zywności na wartość higieniczną chleba. Hiszpanska Cecylia, Plonska Halina, Rutczynska-Skonieczna Eugenia, Szachowska Maria, Załęski Jan), Roczn., Państw. zakł. hig., 1955, 6, № 2, 141—148 (польск.; рез. русс., англ.)

Картофельные хлопья и мука, приготовленная из них, не повышают питательную ценность и вкусовые достоинства хлебных изделий. Хлопья пониженного качества со значительным кол-вом остатков кожуры увеличивают содержание клетчатки в хлебе. Применение сыворотки улучшает хлебопекарные качества муки, повышает в 2—3 раза содержание кальция в хлебе, но вызывает увеличение кислотности последнего. При добавлении обезжиренной соевой муки к печенью заметно повышается содержание минер. в-в, содержание белковых в-в почти не изменяется: отмечается появление неприятного привкуса. А. Прогорович

2979. Витаминизирование хлеба. Шневейсс (Zur Vitaminierung des Brotes. Schneeweiss Reinhardt), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 7, 9—10 (нем.)

Рассмотрены способы витаминизирования белого хлеба пивными дрожжами или зародышами пшеницы. См. РЖХим, 1956, 41766. А. Емельянов

2980. Обезжиренное сухое молоко для хлебопечения. Ли (Skim milk powder for use in bread. Lee J. W.), Food Manufacture, 1953, 28, № 10, 391—395 (англ.)

2981. Силиконы в хлебопекарном деле. Гюндель (Silikone im Bäckereibetrieb. Cündel Curt), Backer und Konditor, 1955, 9, № 1, 6—7 (нем.)

Рекомендуется применение силиконовых лаков для покрытия хлебопекарных форм и вафельниц. А. Емельянов

2982. Значение реакции Майара в мукомольной и хлебопекарной промышленности. Пти (La réaction de Maillard dans les céréales et leurs dérivés. Petit L.), Techn. meunière, 1956, № 56, 1—3 (франц.)

В результате многочисленных исследований р-ции Майара предложена следующая схема: $R-CHO + H_2N-R_1 \rightarrow H_2O + R-CH=N-R_1$, где R —

—CHO — молекула сахара, H_2N — R_1— молекула аминокислоты. Полученное в результате р-ции соединение $R — CN = N — R_1$ может быть разложено тремя способами: 1) на фурфурол и аминокислоты после потери 3 молекул H_2O и гидролиза в водн. среде с нейтр. или слабокислой р-цией; 2) на редуктоны, с потерей 2 молекул H_2O в сухой среде или в р-рителях (но не в воде); 3) на ацетон, альдегиды, пировиноградную к-ту, диацетил. Большая часть азотистых в-в, полимеризуясь, образует пигменты. При хранении зерна, убранного в дождливую погоду, зародыши зерен приобретают коричневый цвет, что обусловлено р-цией Майара, которая происходит между растворимыми сахарами (сахароза, раффиноза) и белками и замедляется при обработке зерна бисульфитом. При созревании муки и теста также образуются соединения сахаров с белками. Водн. экстракты хлебных корок дают УФ-спектр, близкий к спектру в-в, образующихся при р-ции Майара.
А. Емельянов

2983. **О применении сухого молока и сливок для приготовления деликатесных мучных кондитерских изделий. Дёрнер, Тесмер** (Verarbeitungsmöglichkeiten von Milch- und Sahnepulvern bei der Herstellung von Feinbackwaren. Dörner H., Tehsmer E.), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 5, 8—10 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 49230.

2984. **Замораживание мучных кондитерских изделий и мороженого. Феттер** (Kühlen von Backwaren und Speiseeis. Vetter Roland), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 6, 21—22 (нем.)

Краткие сведения по применению холода при хранении мороженого и мучных кондитерских изделий.
А. Емельянов

2985. **Влияние влаги на окислительное прогоркание жиров в бисквите. Оттавей, Мортон, Аксфорд, Коппок** (The influence of moisture on the development of oxidative rancidity in biscuits. Ottaway F. J. H., Morton J. E., Axford D. W. E., Coppock J. B. M.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1633—1634 (англ.)

Приведены экспериментальные данные о влиянии содержания влаги на окислительное прогоркание жира в бисквите при различных сроках хранения, а также на прогоркаемость чистого жира. Бисквит испытывался с содержанием влаги 0,75; 2,7; 5,1 и 7,4%. Установлено, что и в бисквите и в чистом жире при меньшем содержании влаги увеличение перекисных чисел идет быстрее.
М. Антокольская

2986. **Упруго-вязкие характеристики макаронного и кондитерского теста. Николаев Б. А., Беганская Л. С.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 67—71

Упруго-вязкие свойства макаронного и кондитерского теста исследовались путем наблюдений за развитием деформации в плоскопараллельном зазоре при помощи прибора, описанного ранее (РЖХим, 1955, 25248). Наряду с модулем сдвига (E), вязкостью (η) и эластичностью (λ) приведены характеристики пластичности (П), определяемой как доля остаточной деформации в полной деформации, достигнутой к моменту разгрузки и упрочнения, в виде отношения скоростей деформации за 2-ю и 3-ю минуту. E и η резко повышаются при снижении влажности теста. Добавление в кондитерское тесто сахара (5—50%) снижает E, η и повышает λ. Введение маргарина (5—50%) снижает λ и повышает П.
Б. Шахкельдян

2987. **Изменение инверсии и окраски при варке карамели с прибавлением щелочных солей органических кислот. I. Картофельная патока. Боруд, Боруд, Нильсен** (Änderung der Inversion und der Verfärbung beim Bonbonkochen durch Zusatz von Alkalisalzen organischer Säuren. I. Kartoffelstärkeglukose. Borud Ole J., Borud Anne Marie, Nielsen I b.), Stärke, 1956, **8**, № 2, 24—27 (нем.; рез. англ.)

Проведены лабор. и заводские исследования инверсии и изменения цветности карамельной массы при варке ее с картофельной и кукурузной патоками и с добавками Na-солей уксусной, лимонной и винной к-т. При исследовании были применены методы Хейнса, Блума и Рустеда, которые и описаны. Были исследованы инверсионная способность и окраска нескольких сортов паток и карамельной массы, при варьировании добавок ацетата, тартрата и цитрата Na в пределах от 0 до 840 *мг* на 100 *г* сухого в-ва патоки. Установлено, что прибавление Na-солей трех органич. к-т в картофельную патоку сильно снижает инверсию сахарозы и тем больше, чем выше была дозировка этих солей. Применение этого способа для кукурузных паток не дало положительных и заметных результатов. Прибавление в производственных условиях ацетата Na к патоке и глюкозе, получаемой из смеси картофельного и кукурузного крахмалов, дало положительные результаты при выработке кондитерских изделий с применением такой патоки.
Н. Баканов

2988. **Вкусовое изменение шоколадной массы в процессе конширования. Тауберт** (Die geschmackliche Veränderung der Schokoladenmassen in den Conchen. Taubert A.), Rev. internat. chocolat., 1954, **9**, № 9, 265—279 (нем.; рез. англ., франц.)

Изменение вкуса в процессе конширования происходит в результате следующих физ.-хим. изменений в шоколадной массе: уменьшения влаги, удаления летучих к-т, образования хорошей эмульсии массы, округления острых краев твердых частиц, уменьшения антоцианов с неприятным терпким вкусом, развития хорошего аромата. Рассматривается каждый из этих факторов. Приводятся результаты опытной обработки шоколадной массы в 4 разных коншмашинах: 1) продольной Лемана с гранитным дном и катком, 2) системы Петцольда, 3) системы Постранецкого, 4) «вихревой» системы Франке.
В. Реутов

2989. **Производственные опыты по введению лецитина в шоколадные массы. Шульц** (Arbeitstechnische Erfahrungen übur Lezithin-Zusätze bei Schokoladenmassen. Schulz Bert), Internat. Fachschr. Schokolade Ind., 1953, **8**, № 2, 41—42 (нем.)

2990. **Лецитин и его применение при производстве шоколада. Каппеллер** (Lecithin und seine Anwendung in der Schokoladen-Industrie. Kappeller K.), Internat. Fachschr. Schokolade Ind., 1953, **8**, № 2, 39—40 (нем.)

2991. **Определение консистенции мармелада.—** (Determinarea consistenţei marmeladei. —), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 5, 16—17 (рум.)

Изложен советский метод определения консистенции мармелада (ОСТ/НКПП 599), а также его модификация, применяемая в ВНР.
А. Марин

2992. **Полумикрометод количественного определения сахаров с помощью хроматографирования на бумаге. Гарднер** (A semi-micro method of quantitative sugar chromatography. Gardner K. J.), Rev., Internat. chocolat., 1956, **11**, № 1, 2, 3, 4, 6—7 (англ., нем.)

Рассмотрены недостатки колич. определения сахаров хроматографич. разделением на колонке из целлюлозы и на бумаге с восходящим и нисходящим потоком р-рителя. Описан новый способ микроопределения отдельных сахаров в смеси: исследуемый р-р, определенной конц-ии (в 0,2 *мл* р-ра $\sim$ 10—15 *мг* сахаров), освобождается от белков осаждением последних основным уксуснокислым свинцом, с дополнительной обработкой цинковой пылью или р-ром Карреца. 0,2 *мл*

отфильтрованного р-ра наносят микропипеткой в центр кружка фильтровальной бумаги (ватман № 3), диам. 15—25 *см*, прочно прикрепленной к вощеной бумаге, удаляемой после высыхания пятен при ~ 20°. Центр кружка прокалывают стеклянным стержнем; через отверстие пропускают фитиль, погруженный в р-ритель. Хроматографич. камерой служит эксикатор. После хроматографирования из бумажного кружка полностью удаляют р-ритель высушиванием при 80—100°. Для проявления готовят р-р: 40 *мг* бромкрезола пурпурного и 100 *мг* борной к-ты растворяют в 100 *мг* метанола с добавлением 7,5 *мл* 1%-ного р-ра буры. Сахара образуют концентрич. темные пятна на голубом фоне. УФ-облучением хроматограмм можно идентифицировать отдельные сахара, флуоресцирующие различными цветами. Колич. определение сахаров производят с помощью комплексометрич. метода Поттерата. См. РЖХим, 1956, 70320. В.Никифорова

2993. **Переработка плодов. Крусс** (Utilization of fruits in food products. Cruess W. V.), Food Technol., 1955, 9, № 9, 419—426 (англ.)

Исчерпывающий обзор современных методов переработки плодов: сушка чернослива, засолка зрелых и зеленых маслин испанским способом, замораживание плодов, консервирование, использование в кондитерской пром-сти, плодоягодное виноделие, произ-во коктейлей и др. Библ. 58 назв. Т. Сабурова

2994. **Ферментативная обработка плодоягодного сырья. Сукач А. И.,** Сб. работ студ. науч. о-ва, Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 1, 38—40

Изучалась возможность увеличения сокоотдачи плодоягодного сырья с помощью предварительной ферментативной обработки сырья ферментными препаратами *Asp. niger* и *Asp. oryzae*. Ферментации подвергались клюква и сливы в замороженном виде. Установлено, что повышение выхода сока и процента экстрактивных в-в в результате ферментации сырья, по сравнению с контрольным опытом, происходит вследствие нарушения колл. системы в растительной ткани из-за гидролитич. распада пектиновых в-в. Водорастворимые продукты распада пектиновых в-в в известной мере увеличивают экстрактивность сока и улучшают его вкусовые качества. Вследствие пектолиза повышается содержание редуцирующих в-в в соке. Процесс ферментативной обработки сырья характеризуется резким падением вязкости сока и увеличением скорости его фильтрации. А. Прогорович

2995. **Пригодность рябины для переработки. Луцкая, Кропп** (Jarzębina i jej przydatność dla przetworstwa. Łucka Maria, Kropp Karol), Przegl. ogrodn., 1956, **33**, № 2, 9—11 (польск.)

Рассмотрен хим. состав плодов рябины, сбор, транспортирование и хранение которой не встречает трудностей, что делает ее ценным сырьем для плодоягодного произ-ва. З. Фабинский

2996. **Изучение эпифитной бактериальной флоры овощей в Индии (значение бактерий в консервировании пищевых продуктов). Часть I. Бос, Айан-Датт** (Studies of bacterial flora (of significance in food preservation) associated with vegetables grown in India. Part I. Bose A. N., Ayan Dutt J. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 2, C53—C55 (англ.)

Из картофеля, свеклы, моркови, тыквы, редиса и патала (*Trichosanthes dioica*), используемых в Индии для консервной пром-сти, выделены различные бактерии, в том числе спорообразующая *Bacillus cereus* var. *mycoides*, погибающая при нагревании >100°. З. Каган

2997. **Изменение содержания спирта и ацетальдегида в процессе хранения плодов и овощей. Колесник А. А.,** Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1953, № 3, 98—118

Скорость накопления и колич. содержание спирта и ацетальдегида, являющихся промежуточными продуктами обмена в плодах и овощах, зависят от их вида, степени зрелости, состояния и условий хранения. Наибольшее кол-во спирта и ацетальдегида накапливается в плодах и овощах при достижении полной зрелости. Низкие т-ры хранения задерживают накопление ацетальдегида и спирта; при повышении т-ры ацетальдегид образуется более интенсивно, чем спирт. При повреждении плодов и овощей плесенями или механич. путем ацетальдегид и спирт накапливаются в здоровой части тканей плодов и овощей. А. Прогорович

2998. **Кулинарные свойства и химический состав картофеля различных сортов из нескольких районов возделывания. Хейнз, Керкпатрик, Доктерман** (Cooking quality and compositional factors of potatoes of different varieties from several commercial locations. Heinze Peter H., Kirkpatrick Mary E., Dochterman Elsie F.), Techn. Bull. U. S. Dept. Agric., 1955, № 1106, 69 (англ.)

Изложены результаты проведенного в 1947—49 гг. исследования физ. и хим. свойств и кулинарных качеств картофеля сортов *Chippewa*, *Green Mountain*, *Green Mountain* I и II, *Irish Cobbler*, *Ratahdin*, *Russet Burbank* и *Triumph* из штатов Индиана, Мэн, Мичиган, Нью-Йорк, Северная Дакота, Висконсин, Колорадо, Пенсильвания, Айдахо и Вашингтон. Г. Новоселова

2999. **Холодильное хранение картофеля. Хессе** (Zur Kaltlagerung von Kartoffeln. Hesse S.), Kältetechnik, 1953, 5, № 11, 311—312, 313—316, 317 (нем.)

3000. **Использование ледяных складов для хранения продуктов сельского хозяйства. Чекотилло А. М.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 103—107

Приведены данные из практики, свидетельствующие о большом снижении потерь при хранении плодов и овощей на ледяных складах, указания по эксплуатации и описание (с чертежами) четырехкамерного и тоннельного ледяных складов. А. Емельянов

3001. **Дегидрозамораживание. —** (Dehydrofreezing. —), Chemurgig Digest, 1955, 14, № 2, 10—11, 18 (англ.)

Изложен новый способ консервирования плодов и овощей, разработанный М-вом с. х. США, соединяющий преимущества сушки и замораживания. Уменьшение объема продукта, благодаря удалению 40—50% влаги из продукта при подсушивании, снижает расход упаковочных материалов и стоимость хранения и транспортирования. Продукты, подвергнутые дегидрозамораживанию, легко набухают и обладают свежестью, вкусом и питательностью быстрозамороженных. Сушку прекращают до достижения т-ры, при которой изменяется вкус и структура плодов или овощей, после чего их замораживают. Продукт подсушивают во вращающейся сушилке непрерывного действия, представляющей перфорированный барабан, через который продувают подогретый воздух. Получены хорошие результаты при дегидрозамораживании горошка, яблок, абрикосов и ямайского перца. Г. Новоселова

3002. **Замечания по поводу холодильного хранения плодов сапота** (*Achras Sapota*). **Сингх, Матхур** (A note on the cold storage of sapotas (*Achras Sapota*). Singh K. Kirpal, Mathur P. B.), Indian J. Agric. Sci., 1954, 24, № 2, 149—150 (англ.)

Изучены возможности и условия холодильного хранения плодов сапота. Опыты проводили с плодами, достигшими нормального размера, но еще твердыми, выращенными в Майсоре. Плоды хранили при 2—3, 6—7, 8—10, 11—13° при относительной влажности воз-

духа 85—90% и при 24—30° при относительной влажности воздуха 50—75°. Показано, что миним. физиологич. потеря в весе плодов отмечена при 2—3°. Содержание растворимых сухих в-в в плодах увеличивается при всех т-рах хранения. Общая кислотность плодов в начале падает, затем возрастает. Содержание аскорбиновой к-ты понижается. Оптим. т-ра хранения плодов установлена 2—3° при относительной влажности воздуха 85—90%. Возможная продолжительность хранения 8 недель, с последующим хранением при ~ 20° до 3—5 дней. Т. Сабурова

3003. Дальнейшее изучение методов холодильного хранения плодов манго. Сингх, Капур, Матхур (Further studies on the cold storage of mangoes. Singh K. Kirpal, Kapur N. S., Mathur P. B.), Indian J. Agric. Sci., 1954, **24**, № 2, 137—148 (англ.)

Изучены наиболее благоприятные условия холодильного хранения плодов манго (*Mangifera indica*). Опыты проводили в сезон 1952 г. с сортом Тотапури, выращенным в Майсоре, с плодами, достигшими нормального размера, но недозрелыми. Плоды хранили при 2—3, 4—6, 8—10, 11—13° при относительной влажности воздуха 85—90%; при 20—21° и относительной влажности 70—85%; при 23—30° и относительной влажности 50—75%. Показано, что оптимальная т-ра хранения плодов 6—8° при относительной влажности воздуха 85—90%. Физиологич: потери в весе наименьшие при 2—3°, но плоды повреждаются вследствие воздействия пониженной т-ры. Содержание растворимых сухих в-в в плодах при хранении повышается (за исключением 2—3°), общая кислотность понижается. Интенсивность дыхания плодов при хранении возрастает, достигая максим. величины, затем падает. Показано, что при 6—8° плоды можно хранить в течение 7 недель с последующим дозреванием при 20—21°. Т. Сабурова

3004. Влияние низких температур на качество клубники и зеленых бобов. Пирс, Шоу, Хек, Беннетт (How low temperatures affect strawberries and green beans. Pierce R. T., Shaw M. D., Heck J. G., Bennett G.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 11, 52—57 (англ.)

Зеленые бобы бланшировали в течение 1,5 мин. при 93°, немедленно охлаждали в ледяной воде и герметически упаковывали в полиэтиленовые пакеты. Клубнику с добавлением 1 вес. ч. сахара к 6 вес. ч. клубники упаковывали в полиэтиленовые коробки. Упакованные продукты через 7 час. после сбора замораживали при —29°, доводя их т-ру до —18° за 2,5—4 часа, после чего хранили при различных т-рах. В процессе хранения определяли содержание аскорбиновой к-ты, кол-во бактерий и проводили органолептич. оценку. Качество клубники и зеленых бобов при хранении в течение 10 месяцев зависело от т-ры хранения в интервале от —11 до —19° и ухудшалось при повышении т-ры и увеличении продолжительности хранения. Содержание аскорбиновой к-ты было тем выше, чем ниже т-ра хранения. Колебания т-ры при хранении резко снижают качество продуктов. Г. Новоселова

3005. Определение галактуроновой кислоты в томатах и ее изменений при хранении. Боренстейн, Стир, Болл (Determination of galacturonic acid in tomatoes and its changes on storage. Borenstein Benjamin, Stier Elizabeth F., Ball C. Olin), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 12, 1041—1044 (англ.)

Модифицирован метод Кертеса для определения *d*-галактуроновой к-ты в томатах и изучены изменения ее содержания при хранении последних. 1 *кг* томатов, нарезанных ломтиками, помещают в 2750 *мл* кипящего 95%-ного спирта. Конц-ия его снижается при этом до 70%. Смесь кипятят несколько минут и охлаждают в течение ночи. После раздавливания ломтиков под спиртом отфильтровывают вытяжку и измеряют ее объем. К 2 *мл* фильтрата в мерной колбе на 25 *мл* прибавляют 2 *мл* нафторезорцинового реактива (0,1 *г* перекристаллизованного нафтарезорцина растворяют в 50 *мл* воды и через 24 часа фильтруют) и 1,83 *мл* конц. HCl и помещают на 45 мин. на водяную баню при 91°, охлаждают 10 мин. в ледяной воде; добавляют 2 *мл* 95%-ного этилового спирта и 17 *мл* эфира и встряхивают 30—60 сек. для устранения фиолетовой окраски. Определяют поглощение эфирной вытяжки при 575 *мμ* при помощи DU-спектрофотометра Бекмана. Содержание галактуроновой к-ты рассчитывают по стандартной кривой. Метод допускает анализ р-ров, содержащих 0,000—0,0550 *мг/мл* галактуроновой к-ты, с точностью до 0,0004 *мг/мл*. Разработан метод отделения галактуроновой к-ты от мешающих определению углеводов и к-т с применением ионообменной смолы IRA 400 (CO_3). 50—100 *мл* спиртовой вытяжки разбавляют равным объемом воды, доводят pH до 8 добавлением 1 н. р-ра NaOH и пропускают через колонку со смолой со скоростью 3 *мл* в 1 мин. Галактуроновую к-ту отмывают 275 *мл* 1,0 н. Na_2CO_3. Содержание галактуроновой к-ты в томатах сорта Королевские заметно не изменялось при хранении, не наблюдалось нарастания ее кол-ва, свидетельствующего о распаде пектиновых в-в до галактуроновой кислоты. Г. Новоселова

3006. Способы переработки овощного ревеня. Мордкович М. С., Сад и огород, 1956, № 6, 32—33

3007. Влияние объективных показателей на субъективную оценку качества консервированной сахарной кукурузы. Гейс (Influence of objective quality factors on subjective evaluation of canned sweet corn. Geise Charles E.), Food Technol., 1953, **7**, № 1, 15—20 (англ.)

3008. Факторы, влияющие на консистенцию размоченной картофельной крупы. Северсон, Кули, Саймон (Factors affecting the texture of rehydrated potato granules. Severson D. E., Cooley A. M., Simon Morris), Fcol Tecnol., 1955, **9**, № 5, 223—227 (англ.)

Исследовалось влияние отдельных стадий произ-ва картофельной крупы (вареного «гранулированного» картофеля) на ее консистенцию при размачивании для приготовления пюре. Показано влияние условий варки картофеля, приготовления пюре, смешивания пюре с готовой сухой картофельной крупой, отлежки смеси и сушки на сохранение структуры клеток картофельных клубней и на консистенцию восстанавливаемой крупы. Описаны различия в способе впитывания воды двумя различными образцами. Консистенция восстанавливаемой картофельной крупы может быть улучшена добавлением 0,25% (к весу сухих в-в картофеля) монолаурата глицерина в стадии смешивания картофельного пюре с крупой. А. Емельянов

3009. Летучие редуцирующие вещества в консервированных грушах сорта Бартлет. Лу, Леонард, Пател, Клейпул (Volatile reducing substances in canned bartlett pears. Luh B. S., Leonard S. J., Patel D. S., Claypool L. L.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 639—642 (англ.)

Изучалось влияние степени зрелости груш на вкус и кол-во различных летучих редуцирующих в-в в консервированном продукте. Груши сорта Бартлет после сбора хранили 7 дней при 0°, затем они дозревали 4—5 дней при 20° и относительной влажности 85%. Для анализа и консервирования периодически отбирали груши определенной степени зрелости. Очищ. половинки груш погружали на 3—5 мин. в водопроводную воду, затем 510 *г* груш, уложенных в консервные банки заливали 312 *г* сахарного сиропа уд. в. 1,060, закатывали под вакуумом 381 *мм* и стерилизовали 30 мин.

при 100° Консервы хранили при 23° в течение 3 месяцев. Общее содержание летучих редуцирующих в-в возрастало с уменьшением твердости свежих плодов. В процессе созревания повышалось содержание метанола, карбонильных соединений, ацетоина, диацетила и сложных эфиров. Интенсивность образования летучих в-в особенно велика для груш, выдерживающих давление < 907 *мм*. Присутствие большого избытка летучих редуцирующих в-в, метанола и диацетила в консервированном продукте может служить показателем постороннего привкуса и перезрелости. Наиболее пригодны для консервирования груши, выдерживающие давление 907—1360 *мм*. Установлено присутствие в спелых грушах пектиновой эстеразы. Постепенное повышение содержания метанола может быть объяснено гидролизом пектина пектиновой эстеразой. См. также РЖХим, 1955, 25261. Г. Новоселова

3010. Изучение вопросов использования яблок. XI. Регенерация летучих ароматических веществ при производстве джема. Сибасаки, Сато, Асо (リンゴの加工に關する研究. 第11 報. リンゴパルプ製造の際のリンゴ香回收に就いて. 柴崎一雄, 佐藤昭雄, 麻生清), 醱酵工學雜誌. Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 7, 279—282 (япон.; рез. англ.)

Описан аппарат для регенерации летучих ароматич. в-в, выделяющихся в атмосферу при варке джема. Приведен эскиз установки. Часть X см. РЖХим, 1956, 63661. Г. Новоселова

3011. Влияние технологии обработки перед замораживанием лимской фасоли на ее консистенцию и органолептические показатели. Стерлинг, Богс (Effects of processing on estimates of raw stock maturity and of textural quality in frozen lima beans. Sterling Clarence, Boggs Mildred M.), Food Technol., 1954, **8**, № 5, 235—239 (англ.)

Показано, что консистенция и вкусовые качества лимской фасоли зависят от т-ры и продолжительности бланширования, содержания Ca в бланшировочной воде, т-ры замораживания и продолжительности хранения фасоли перед переработкой. Фасоль получается тем нежнее, чем выше т-ра и продолжительность бланширования, чем быстрее фасоль переработана и чем ниже т-ра замораживания. Содержание не растворимых в спирте сухих в-в не оказывает влияния на органолептич. показатели фасоли. Т. Сабурова

3012. О единых обязательных стандартах на замороженный зеленый горошек и спаржу. I. Задачи и программа работы. Шмитт. II. Разработка официальных методов исследования. Уайлдер, Самюэлс. III. Оценка полученных данных. Крамер (Mandatory standards program on quality factors for frozen asparagus and peas — an industry approach. I. Purpose and organisation of program. Schmitt H. P. II. Selection of official analytical procedures. Wilder Curttis J., Samuels Clifford E. III. Evaluation of results. Kramer Amihud), Food Technol., 1954, **8**, № 10, 462—470 (англ.)

I. Обсуждается необходимость введения единых стандартов и требований, предъявляемых к продукту в отношении оценки его качества.

II. Приведено описание методики определения содержания в горошке ацетальдегида, активности ферментов каталазы и пероксидазы, волокнистости спаржи, степени зрелости горошка при помощи тендерометра, методом флотации и по содержанию не растворимых в спирте сухих в-в. Описан метод органолептич. оценки спаржи и горошка.

III. Наиболее приемлемым объективным методом определения качества спаржи признается проба на каталазу. Волокнистость спаржи возможно определять специальным прибором. Установлено, что для суждения о степени зрелости горошка наиболее удовлетворительные результаты дает определение не растворимых в спирте веществ. Т. Сабурова

3013. Влияние различных методов бланширования на качество шпината, замороженного в домашних условиях. Тинклин, Филингер (Effects of different methods of blanching on the quality of home frozen spinach. Tinklin Gwendolyn L., Filinger George A.), Food Technol., 1956, **10**, № 4, 198—201 (англ.)

Проведены три способа бланширования шпината перед замораживанием в домашних условиях: в кипящей воде в открытом сосуде, в закрытом котле при атмосферном давлении, в котле, обогреваемом паром. Продолжительность бланширования 2—4 мин., продолжительность охлаждения 2 мин. Показано, что удлинение продолжительности бланширования уменьшает содержание аскорбиновой к-ты в шпинате, в остальном указанные режимы бланширования мало влияют на вкусовые качества и питательную ценность шпината. Рекомендуется режим 2 мин. в кипящей воде. Т. Сабурова

3014. Оценка качества замороженных апельсинных концентратов на основе определения их мутности. Мак-Коллок, Райс (Properties of stored frozen orange concentrate observed by differential cloud determination. McCulloch R. I., Rice Randall G.), Food Technol., 1955, 9, № 2, 70—73 (англ.)

Изучено изменение мутности концентратов апельсинного сока при их хранении при минусовых т-рах. Мутность концентратов определяли немедленно после оттаивания и повторно спустя 24 часа. Показано, что при хранении замороженных концентратов мутность их со временем уменьшается. Пониженная мутность концентратов, определяемая непосредственно после оттаивания, указывает на то, что концентраты в процессе хранения подвергались оттаиванию. Пониженная мутность концентратов через 24 часа после оттаивания указывает на длительный срок хранения концентратов. Т. Сабурова

3015. Производство апельсинного концентрата, сохраняющего 95% ароматических сложных эфиров. Райт (Now — orange concentrate with 95% flavor esters. Wright C. E.), Food Engng, 1955, **27**, № 2, 70—71, 207—208 (англ.)

Описан способ произ-ва концентрата апельсинного сока, устраняющий желеобразование и обеспечивающий сохранение ~ 95% исходного содержания ароматич. сложных эфиров и сахаров. Свежий сок замораживают до загустения и центрифугируют, отделяя фракцию, содержащую сложные эфиры, от льда. Фракцию, содержащую лед и составляющую 85% поступившего в переработку сока, упаривают до уд. в. 1,2723. Затем добавляют к ней отделенную центрифугированием фракцию, содержащую 93—95% исходного кол-ва ароматич. сложных эфиров (уд. в. 1,1296), составляющую 15% поступившего в переработку сока. Готовый продукт имеет уд. в. 1,1898. Приведена схема технологич. процесса. Г. Новоселова

3016. Происхождение и роль фекальных бактерий в цитрусовых соках. Аплман (The origin and significance of faecal bacteria in citrus juices. Appleman M. D.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 3, 503—509 (англ.)

Обзор. Библ. 65 назв. Г. Новоселова

3017. Сравнительное хроматографическое исследование нелетучих кислот в концентрате яблочного сока до и после хранения. Бак, Драйден, Хилс (Chromatorgaphic comparison of nonvolatile acids of fresh and stored apple juice concentrate. Buch M. L., Dryden E. C., Hills Claude H.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 11, 960—964 (англ.)

Выделены и идентифицированы нелетучие к-ты, содержащиеся в свежем яблочном соке и соке, потемневнем в процессе хранения. Свежий яблочный сок уд. в. 1,0770 концентрировали под вакуумом до уд. в. 1,3446 и хранили при 38°. В процессе хранения потемневшие пробы разбавляли до первоначальной конц-ии и исследовали методом хроматографии на колонне с применением ионообменных смол и кремневой к-ты и на бумаге. Общая кислотность концентрата в процессе хранения практически не изменялась. Как из свежего, так и из потемневшего концентрата выделены галактуроновая, хинная, фосфорная, лимонная, яблочная, хлорогеновая, цитрамалевая, кофейная, янтарная и молочная к-ты. Галактуроновая к-та могла образоваться в процессе депектинизации сока. Кетокислота, дающая розовое или коричневое окрашивание с нафторезорцином и не реагирующая с нингидрином, содержалась в бо́льшем кол-ве в потемневшем концентрате, чем в свежем. Для выделенных к-т приведены R_f и окраска, полученная при обработке соответствующими реактивами.

Г. Новоселова

3018. Фундаментальное изучение производства сока цитрусового плода нагсумикана. XII. Полярографическое определение флавоноидов. XIII. Механизм потемнения 3. Влияние органических кислот на потемнение сока и продукты реакции фруктоза + яблочная кислота. Номура (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究. 第12報. ポーラログラフによるフラボノイドの定量. 第13報. 褐變機構について. 其の3. 褐變反應に及ぼす有機酸の影響と林檎酸-果糖系反應の反應生成物・野村男次), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 4, 320—325; № 11, 923—929 (япон.; рез. англ.)

XII. Изучена возможность применения полярографич. метода качеств. и колич. определения флавоноидов (гесперидин и нарингин). Исследованы изменение потенциала полуволны при различных значениях pH и линейная зависимость между высотой волны и конц ией при pH 6. Установлено, что полярографич. метод не пригоден для анализа смеси гесперидин + нарингин.

XIII. Установлено, что органич. к-ты ускоряют потемнение р-ров редуцирующих сахаров; яблочная к-та сообщает им более темный оттенок, чем лимонная и виннокаменная к-ты, самое слабое окрашивание вызывает янтарная к-та. Это явление особенно заметно в присутствии глицина. Р-ры фруктозы, сахарозы, оксиметилфурфурола и аскорбиновой к-ты темнеют в присутствии яблочной к-ты; р-ры глюкозы, фурфурола, пировиноградной и левулиновой к-т не изменяются. Методами хроматографии на бумаге, полярографич. и при помощи спектрального анализа изучены многочисленные промежуточные и конечные продукты р-ции фруктоза + + яблочная к-та. Часть XI см. РЖХим, 1956, 80059.

В. Гурни

3019. Редуцирующие сахара в картофеле. Таунсенд (Reducing sugars in potatoes. Townsend L. R.), Canad. Food Inds, 1955, 26, № 9, 20—21 (англ.)

Описан быстрый колориметрич. метод определения редуцирующих сахаров (РС) в картофеле и результаты его проверки. В качестве контроля был использован метод Мансен — Уокера; результаты определений РС этими методами в 12 образцах сопоставлены в таблице. Близкие или совпадающие результаты определений получаются в обоих случаях, когда содержание РС в картофеле > 2% (по сухому в-ву). При содержании РС < 1% определение их менее достоверно, однако данный метод достаточно точен и надежен при определении пригодности картофеля для изготовления жареных ломтиков.

Н. Баканов

3020. Объективные методы оценки степени зрелости консервированной и замороженной сахарной кукурузы. Твигг, Креймер, Фейлен, Сатерленд (Objective evaluation of the maturity factor in processed sweet corn. Twigg Bernard A., Kramer Amihud, Falen Hobart N., Southerland F. L.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 171—174 (англ.)

Разработан тройной метод объективной оценки степени зрелости замороженной и консервированной в цельных зернах сахарной кукурузы. Исследование проводили на опытных образцах, изготовленных из сахарной кукурузы разной стадии зрелости, снятой в четыре срока на протяжении 8—10 дней. Показано, что оценка, полученная на основе определения величины зерен, кол-ва перикарпия и кол-ва не растворимых в спирте сухих в-в для кукурузы молочной стадии зрелости дает вполне надежные, воспроизводимые результаты, хорошо согласующиеся с органолептич. оценкой консервированной кукурузы. Оценка замороженной кукурузы дает менее совпадающие результаты.

Т. Сабурова

3021. Спектрофотометрия желтой сахарной кукурузы. Льюкенс, Палмер (Spectrophotometry of yellow sweet corn. Lukens H. C., Palmer K. J.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 190—193 (англ.)

Исследована возможность применения фотоэлектрич. фотометра для автоматич. сортировки желтой сахарной кукурузы по интенсивности окраски. Приводится описание и схематич. чертеж эксперим. фотометра. Полученные данные сортировки зерен по окраске хорошо совпадают с влажностью, служащей мерилом степени зрелости кукурузы.

Т. Сабурова

3022. Качество картофеля. VIII. Влияние опрыскивания листвы изолирующими (железо) средствами на потемнение картофеля после варки. Смит, Мунета (Potato quality VIII. Effect of foliar applications of sequestering and chelating agents on after-cooking darkening. Smith Ora, Muneta Paul), Amer. Potato J., 1954, 31, № 12, 404—409 (англ.)

Листву картофеля сорта Katahdin во время роста опрыскивали р-рами 16 в-в. Картофель после уборки хранили при 3—4°, периодически исследуя на потемнение после варки. Соли этилендиаминтетрауксусной к-ты эффективно предотвращали потемнение. Возможно, что в картофельном клубне эти соли связывают ионы Fe^{2+} с образованием комплексного соединения, что предотвращает образование темноокрашенного комплексного соединения Fe^{3+} с *о*-дифенолами. Часть IV см. Amer. Potato J., 1942, 19, 229—254.

Г. Новоселова

3023. Достижения в области технологии консервирования пищевых продуктов холодом. Джослин (Recent technological advances in freezing preservation of foods. Joslyn M. A.), World Refrig., 1954, 5, № 12, 656—658 (англ.)

Отмечается резкое увеличение выпуска замороженных продуктов в США в послевоенные годы, снижение себестоимости произ-ва за счет расширения ассортимента, ликвидации сезонности работы з-дов, увеличения производительности, усовершенствование аппаратуры. Отмечается систематич. повышение качества продукции за счет улучшения технологии и организации более строгого контроля. Бланширование в воде заменено бланшированием паром, улучшены методы охлаждения сырья после бланширования. Расширяются и вводятся объективные методы оценки структуры и окраски сырья посредством соответствующих приборов.

Т. Сабурова

3024. Влияние концентрирования на качество замороженного апельсинного сока, особенно при сгущении до содержания 58,5 и 42% сухих веществ. I. Химические и физиологические данные. Дю-Бойс, Мердок. II. Бактериологические данные. Мердок, Дю-Бойс (The effect of concentration on quality of frozen orange juice with particular reference to 58.5° and 42° Brix products. I. Chemical and physiological aspects. D u B o i s C. W., M u r d o c k D. I. II. Bacteriological aspects. M u r d o c k D. I., D u b o i s C. W.), Food Technol., 1955, 9, № 2, 60—63, 64—67 (англ.)

I. Свежеприготовленные концентраты из соков апельсинов сорта Валенсия и Ананасный, содержашие 58,5 и 42% сухих в-в, хранили при 27, 16, 4°, контрольные образцы хранили при —28°. Показано, что концентраты, содержащие 58,5% сухих в-в, лучше сохраняют вкус, консистенцию и витамин С, чем концентраты, содержащие 42% сухих в-в.

II. Изучена выживаемость микроорганизмов *Leuconostoc*, *Lactobacillus* и дрожжей в концентратах апельсинного сока приготовленных из сорта Валенсия, содержащих 42, 58,5 и 70% сухих в-в и имеющих соответственно значение pH: 3,75; 3,75; 3,76 и общую титруемую кислотность: 2,74; 3,75; 4,75%. Концентраты хранили при 4, —9, —18°. Показано, что выживаемость дрожжей тем больше, чем выше т-ра хранения, т. е. при 4°. У микробов *Leuconostac* и *Lactobacillus* наблюдается обратная зависимость — выживаемость увеличивается при понижении т-ры хранения. Т. Сабурова

3025. Быстрый метод определения активности дрожжевых клеток во фруктовых соках, хранящихся под давлением при низкой температуре. Уокли (Rapid demonstration of yeast-cell activity in pressure-stored refrigerated fruit juice. W a l k l e y V. T), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 2, 99—103 (англ.)

Изучена обсемененность дрожжевыми клетками доброкачественного яблочного сока, хранившегося в резервуарах при 0° под давлением углекислого газа в 8 *атм*. Показано, что определение содержания дрожжевых клеток методом высевания на чашки Петри неприемлем для производственного контроля, ввиду его длительности. Рекомендуется прямой дифференцированный подсчет под микроскопом числа дрожжевых клеток. Полученный результат выражается в относительном процентном содержании сферических эллипсоидных и почкующихся клеток. Для данных производственных условий установлено, что в доброкачественном яблочном соке относительное содержание почкующихся дрожжевых клеток не должно превышать 12% и эллипсоидных 46%. Т. Сабурова

3026. Опытное производство томатного порошка распылительной сушкой. Лазар, Браун, Смит, Ван, Линдкуист (Experimental production of tomato powder by spray drying. L a z a r M. E., B r o w n A. H., S m i t h G. S., W o n g F. F., L i n d q u i s t F. E.), Food Technol., 1956, 10, № 3, 129—134 (англ.)

Из томат-пасты, тщательно очищенной от грубых частиц мякоти и кожицы, содержащей ~ 20% сухих в-в, к которой добавлено 2% поваренной соли и 0,02% SO_2, получен на эксперим. распылительной сушилке, описание которой приводится, неспекающийся томатный порошок, лучшего качества и большего об. веса, чем получаемый в вакуум-сушилках, сохранивший после сушки 90% начального содержания аскорбиновой кислоты. А. Емельянов

3027. О сульфитации сахарной кукурузы водным раствором сульфитов натрия до ее сушки. Хейс, Нелсон, Стейнберг (Considerations in sulfiting sweet corn with an aqueous salt solution prior to dehydration. H a y e s R. E., N e l s o n A. I., S t e i n b e r g M. P.), Food Technol., 1956, 10, № 1, 18—22 (англ.)

Исследовалось поглощение сульфатов (I) бланшированными зернами сахарной кукурузы при их обработке до сушки р-рами смеси сульфита и бисульфита натрия. При сульфитации погружением в 0,5—1% р-р большая часть I впитывается за первые 10 сек. Нахождение кукурузы в ванне с I больше 1 мин. нежелательно. Разница в степени сульфитации цельных и нецельных зерен значительно возрастает после выдержки их в р-рах I > 1 мин. Употребление р-ров I с конц-ией > 1% также увеличивает это различие. Оптимум поглощения I кукурузой находится при pH 5. Замороженная и дефростированная кукуруза впитывает I больше, чем свежебланшированная. А. Емельянов

3028. Техника и технология молочной промышленности Советского Союза. Градомский (Technika i technologia w przemyśle mleczarskim Związku Radzieckiego. G r a d o m s k i W a c ł a w), Przegl. mleczarski, 1956, 4, № 5, 5—10 (польск.)

3029. Пути интенсификации сепарирования. Липатов Н., Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 42—43

Рассмотрено влияние различных факторов, влияющих на процесс сепарирования молока центробежными сепараторами. Факторы классифицированы на 4 группы: физ.-хим., гидравлич., конструктивные и механич. К первой группе отнесены т-ра молока, кислотность, степень дисперсности жировых шариков, ко 2-ой — гидравлич. условия движения молока в междутарелочных зазорах и в грязевом пространстве барабана, к 3-ей — расстояние между тарелками и размеры грязевого пространства, к 4-ой — скорость вращения барабана. Приведены рекомендации, позволяющие повысить интенсивность сепарирования молока. Н. Барановский

3030. Производство стерилизованного молока. Уэбстер (Sterilized milk processing. W e b s t e r C h a r l e s), Milk Ind., 1955, 36, № 3, 36—43 (англ.)

Описание способов, температурного режима, оборудования и технологич. схем стерилизации молока в бутылках с целью повышения его стойкости в хранении. Наилучшим способом автор считает двухступенчатое нагревание молока до 135—150° с предварительной гомогенизацией. Г. Титов

3031. Бактериологический контроль качества коровьего молока. Сторгордс, Турелль (Bakteriologisk kvalitetskontroll av k-mjölk. S t o r g å r d s T o r s t e n, T h u r e l l K. E.), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 25, 395—398 (швед.)

3032. Определение обсемененности молока после пастеризации. Галеслот (Het opsporen van nabesmetting bij de bereiding van gepasteuriseerde melk. G a l e s l o o t Th. E.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1955, 9, № 4, 227—236 (голл.; рез. англ.)

Для установления повторного обсеменения молока после пастеризации чашечный метод непригоден. Определение бактерий группы кишечной палочки может служить показателем повторного загрязнения, но этот метод недостаточно чувствителен. Так как термостойкие бактерии, оставшиеся после пастеризации, не растут при выдержке посевов при 15° в течение 24 час., то все микроорганизмы, образовавшие при этих условиях колонии на питательной среде, могут учитываться как попавшие в молоко после пастеризации психрофильные бактерии (*Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*). Обсеменение нетермостойкими молочнокислыми стрептококками можно определять путем выдержки пробы при 20° в течение 48 час. или при 27° в течение 24 час. Отмечается зависимость между степенью загрязнения бесспоровыми грамотрицатель-

ными бактериями и нетермостойкими стрептококками.
В. Богданов

3033. **Холодная стерилизация жидких пищевых продуктов. I. Молоко. Олбрект, Ганнинг, Паркер** (Studies in the cold sterilization of liquid foods using mercury resonance radiation. I. Milk. Albrecht James J., Gunning Harry E., Parker Milton E.), Food Res., 1955, 20, № 5, 424—442 (англ.)

Изучена возможность применения резонансных излучений для холодной стерилизации молока. Большинство в-в, проявляющих поддающееся оценке поглощение в далекой УФ-области (300—1900 А), испытывают при этом фотохим. изменения. При длине волн > 2300 А заметное поглощение проявляют, главным образом, органич. в-ва с ненасыщ. группами, в частности соединения, содержащие двойные связи. Насыщ. соединения показывают очень малое поглощение при длине волн > 2300 А и относительно стабильны в большей части близкой и далекой УФ-областях. В опытах стерилизации молока использованы резонансные излучения с длиной волны < 3000 А. В качестве источника резонансных излучений применена ртутная кварцевая лампа «Биостеритрон», дающая при двух длинах волн излучение высокой бактерицидной активности. Такое излучение составляет ~ 90% общей мощности лампы с длиной волны 2537 А и ~ 9% с длиной волны 1849 А. Облучению подвергали обе поверхности слоя молока толщиною ~ 0,2 *мм*, проходящего через кварцевый сосуд. Для стерилизации сырого цельного молока при исходной т-ре 4,5° и подаче к лампе мощности 75 *вт* достаточна экспозиция 10 сек. Цельное молоко в результате облучения приобретает легкий посторонний привкус. Резонансное излучение убивает *Streptococcus lactis* в сыворотке быстрее, чем в цельном молоке и почти без развития постороннего привкуса, что объясняется низким содержанием белка в сыворотке. Намечена возможность предупреждения появления постороннего привкуса путем заражения молока перед облучением спец. культурами *Streptococcus lactis*. Библ. 50 назв.
Г. Новоселова

3034. **Достижения в производстве питьевого молока. Беднарчик** (Najnowsze osiagniecia w zakresie produkcji mleka spozywczego. Bednarczyk Władysław), Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 8, 19—20 (польск.)

Описаны достижения в организации заготовки и перевозки молока, а также способов его хранения.
Я. Штейнберг

3035. **Гидравлические закономерности процесса гомогенизации. Барановский Н. В.**, Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1955, № 5, 17—21

3036. **Основные положения при изготовлении частично гомогенизированного молока. Келлер** (Wichtige Gesichtspunkte bei der Herstellung der teilhomogenisierten Milch. Keller Karl), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 11, 354 (нем.)

Дано краткое описание процесса изготовления частично гомогенизированного молока: цельное молоко центрифугируют, сливки немедленно гомогенизируют и быстро снова смешивают с обезжиренным молоком. При гомогенизации необходимо применять проволочную сетку, натянутую на головку гомогенизатора для разделения кучек жировых шариков, образующихся после прохождения сливок через гомогенизатор. Обращается внимание, что твердый жир требует применения большего давления в гомогенизаторе, чем мягкий жир. После нагревания молоко следует быстро охладить. Готовый продукт разливают в бутылки из темного стекла. При розливе в бутылки из светлого стекла последние упаковывают в закрытые ящики из-за повышенной чувствительности гомогенизированного молока к свету.
В. Фавстова

3037. **Фосфатазная проба (Ошибки при отсчете единиц Ловибонда при длительной пастеризации). Лакхерст** (The phosphatase test (Relationship of the number of Lovibond blue reading to processing errors in holder system of pasteurization), Luckhurst E. R.), Dairy Inds, 1954, 19, № 7, 562—565 (англ.)

Десять различных образцов молока пастеризовали в течение 20, 25, 30, 35 и 40 мин. при 60; 60,6; 61,1; 61,7; 62,2; 62,8; 63,9; 65,6° по одной пробе в 10 *мл* от каждого исследуемого образца при каждой комбинации времени и т-ры. После пастеризации в образцах определяли фосфатазную пробу с применением тинтометра Ловибонда. Отсчеты выражались в синих единицах Ловибонда (LBU). Обычно пастеризованное молоко дает отсчет 2,3 LBU или ниже; сырое молоко 60 или даже свыше 100 LBU. Опытные образцы молока, пастеризованные при 62,8—65,6° в течение не менее 30 мин., показали отсчеты 2,3 LBU и ниже. Зона наименьших ошибок была в пределах от 2,3 до 6,0 LBU. Свыше 6,0 LBU отмечены грубые ошибки.
Л. Карунина

3038. **Закваски, высушенные замораживанием. Чулак, Хоммонд** (Freeze-dried starter cultures. Czulak J., Hammond L. A.), Austral. J. Dairy Technol., 1953, 8, № 3, 89—91 (англ.)

3039. **Контроль качества продукции на фабриках мороженого. Дейвис** (Quality control in the ice cream plant. Davis Garnet E.), South. Dairy Prod. J., 1955, 57, № 6, 76—77, 88 (англ.)

3040. **Контроль качества мороженого. Ингленд** (Controlling the composition of ice cream. England C. W.), Ice Cream Rev., 1955, 38, № 10, 61—62, 109—111 (англ.)

Рассматриваются требования стандарта на мороженое, вопросы контроля приготовления смеси, кислотности, гомогенизации и вязкости ее, а также бактериологич. контроля.
Е. Жданова

3041. **Масло. Нери** (Il burro. Neri Antonio), Latte, 1954, 28, № 5, 285—286; № 7, 421—422; № 9, 551—552; № 10, 607—608; № 11, 665—666; 1955, 29, № 1, 52—54; № 2, 103—106; № 3, 172—174 (итал.)

Дан краткий историч. обзор. произ-ва масла. Подробно изложен хим. состав молока, в частности состав молочного жира. Рассмотрены факторы, влияющие на содержание жира в молоке. Дана характеристика фосфатидов, в частности лецитина, кефалина и сфингомиэлинов, а также витаминов А, D и Е. Особенно подробно изложены данные об образовании диацетила в молочном жире. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 80076
Н. Славина

3042. **Определение содержания влаги в масле при сбивании на маслоизготовителе «Фритц». 2 часть. Добинский** (Wassergehaltsbestimmung bei der Fritz-Butterung. 2. Teil. Dobinsky E.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 4, 84—85 (нем.)

Предложены оптич. и электрич. методы определения воды при сбивании масла. Принцип оптич. метода заключается в установлении границы перехода сливок в масляное зерно. Чем ближе граница к выходу продукта из цилиндра, тем ниже содержание воды в готовом масле. Определение производится в аппаратах, имеющих удлиненный стеклянный сбивальный цилиндр малого диаметра. На противоположных сторонах защитного кожуха, окружающего стеклянный цилиндр и служащего для охлаждения, имеются продольные щели, позволяющие следить за процессом сбивания сливок по всей длине цилиндра. У одной щели находится источник освещения, у другой — передвижной указатель со шкалой, отмечающей содержание воды

в масле в процентах. Электрич. метод определения содержания воды в масле основан на измерении емкостного сопротивления масла при прохождении переменного тока, изменяющегося в зависимости от содержания влаги. В наиболее простой конструкции внешним электродом служит выходной патрубок аппарата, другим — изолированный жестяной брусок, расположенный в центре патрубка. Применяют токи высокой частоты (200—500 *кгц*). Предложен спец. прибор для определения воды в масле электрич. методом, состоящий из высокочастотного генератора, измерительной шкалы и измерительного электрода, которые могут быть размещены вместе или раздельно. Оптич. метод проще и надежнее, но менее точен, чем электрический. Часть I см. РЖХим, 1956, 24352. А. Титов

3043. Некоторые исследования вопроса образования штаффа и плесневения масла при хранении. Л а г о н и, П е т е р с (Einige Versuche zum Problem der Kanten- und der Schimmelbildung bei gelagerter Butter. L a g o n i H., P e t e r s K. H.), Molk.- und Käser.-Ztg., 1956, **7**, № 7, 196—197 (нем.)

Приведены результаты наблюдений над условиями плесневения масла и образования штаффа. Образование штаффа ускоряется при высокой воздухопроницаемости упаковочного материала (пергамент, фольга). Повышенная влажность окружающего воздуха ускоряет плесневение масла. В. Богданов

3044. Применение антибиотиков для повышения стойкости масла при хранении. Г р и щ е н к о А. Д., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 75—76

Исследовалось действие ферментативной вытяжки из плодов шиповника (I), спиртоочищ. ферментативного концентрата (II) и кристаллич. аглюконовой фракции флавоновых глюкозидов (III) с добавлением аскорбиновой к-ты на стойкость сливочного масла при добавлении этих препаратов в пласт масла во время обработки на вальцах. Т-ра хранения 14—20 и 4—10°. При хранении определяли органолептич. показатели, кислотность, появление плесени. Во всех случаях образцы масла с препаратами шиповника показали лучшие результаты при хранении, чем контрольные образцы. Установлена задержка в развитии кислотности: при одинаковой начальной кислотности масла кислотность контрольных образцов после 2-месячного хранения была в 1,5—2 раза выше, чем в образцах с препаратами. Оптимальные конц-ии I—2,5%, II—0,75% и III—0,25% плюс 0,097% аскорбиновой к-ты. Эти дозы обеспечивают наиболее длительное сохранение качества масла. А. Емельянов

3045. Содержание токоферола в канадском коровьем масле и его использование для обнаружения фальсификации. А н г л и н, М а х о н, Ч а п м а н (Tocopherol content of canadian butterfat and its use in detecting adulteration. A n g l i n C o n s t a n c e, M a h o n J. H., C h a p m a n R. A.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 4, 333—339 (англ.)

Изучалось ежемесячно в течение года содержание токоферола в коровьем масле по способу авторов (см. РЖХим, 1956, 49048). Установлено, что среднемесячное содержание токоферола в коровьем масле в июле — октябре, соответственно, составляет 40, 42, 42, 42 *мг/кг* с колебаниями в пределах 33—50 *мг/кг*, в январе — апреле — 21, 19, 19, 21 *мг/кг* с колебаниями 10—29 *мг/кг*. В остальные месяцы содержание токоферола в масле находится между летним и зимним уровнями. Ни в одном случае содержание токоферола не было > 50 и < 10 *мг/кг*. Более высокое содержание токоферола в растительных маслах, кроме кокосового, позволяет обнаруживать примесь их в коровьем масле в таких незначительных кол-вах, при которых числа Рейхерта—Мейсля и Поленске не указывают на присутствие растительных масел. А. Орлов

3046. Обнаружение примеси дельфиньего жира в коровьем масле методом хроматографии на бумаге. Б о т т и н и, К а м п а н е л л о (L'olio idrogenato di delfinidi svelato nei burri per mezzo della cromatografia su carta. B o t t i n i E t t o r e, C a m p a n e l l o F r a n c e s c o), Ann. sperim. agrar., 1955, **9**, № 1, 11—20 (итал.; рез. англ.)

Описан метод обнаружения гидрогенизированного дельфиньего жира в коровьем масле, основанный на определении в продукте изовалерьяновой к-ты при помощи хроматографии на бумаге. Метод позволяет обнаруживать присутствие 3% дельфиньего жира. В. Новикова

3047. Распознавание гидрогенизированного дельфиньего жира в коровьем масле с помощью хроматографии на бумаге. П а р р о ц ц а н и, М а н ч и н е л л и (Ricerca degli olii idrogenati di delfinidi nel burro mediante la cromatografia su carta. P a r r o z z a n i R a f f a e l e, M a n c i n e l l i F r a n c e s c o), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 2—3, 43—50; Latte, 1954, **28**, №7, 397—401 (итал.)

Экспериментальная проверка метода хроматографии на бумаге полученных по способу Рейхерта — Мейсля омыленных водорастворимых летучих к-т с использованием в качестве р-рителя смеси равных объемов *н*-бутилового спирта и 1,5 н. NH_4OH. Этот р-р наносят на полоски бумаги, которые опускают в р-р индикатора и подвергают действию паров NH_3 для проявления пятен, образованных изовалерьяновой к-той, входящей в состав гидрогенизированного дельфиньего жира. Рекомендуемый способ обнаруживает примесь 5% и более гидрогенизированного дельфиньего жира. А. Ясный

3048. О заквасках при производстве масла. К р у к о в с к и й (O zakwasach maślarskich. K r u k o w s k i K a z i m i e r z), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 12, 12—15 (польск.)

Обсуждается выполнение маслозаводами постановления об обязательном применении заквасок из чистых культур и систематич. контроле последних. Я. Штейнберг

3049. Исследование действия формальдегида на молоко, предназначенное для сыроварения. К а р б о н е (Ricerche sull'azione della formaldeide sul latte destinato al caseificio. C a r b o n e E t t o r e), Ann. sperim. agrar., 1955, **9**, № 5, 1235—1246 (итал.; рез. англ.)

Прибавление HCHO к молоку в дозах 1 : 20000—1 : 40000 при последующем хранении его в течение 14 час. при 14—23° заметно подавляет деятельность ферментов. HCHO действует различно на разные виды бактерий и не благоприятствует накоплению микробов, способствующих созреванию сыра. Б. Афанасьев

3050. Новое в вопросе созревания сыра. С т у р г о р д с (Uutta juuston kypsymisen alalta. S t o r g å r d s T o r s t e n), Karjantuote, 1955, **38**, № 1, 18—25 (фин.)

Данные центральной молочной лаборатории в Стокгольме об изменении состава казеина молока и паракаезина в процессе созревания сыра под влиянием закваски. Вкусовые различия отдельных сортов сыра приписываются не различиям аминокислотного состава, а в первую очередь различиям в кол-ве низших пептидов и их качества. М. Тойкка

3051. Об органических кислотах сыров. Ч е б о т а р е в А. И., Тр. Вологод. молоч. ин-та, 1955, № 13, 203—214

Исследовано накопление общего кол-ва летучих жирных к-т, по методу Инихова, в созревающих сырах — советском, московском, голландском, ярославском, лат-

вийском и дорогобужском и проведено разделение их на колонке из силикагеля по разработанной автором методике. Результаты исследований показали, что суммарное кол-во летучих жирных к-т в пересчете на уксусную к-ту для твердого сыра (советского, голландского и ярославского) составляло 0,15—0,19%, для латвийского до 0,14% и дорогобужского до 0,10%. В зрелых сырах хорошего качества (ярославском и советском) обнаружены уксусная, масляная и пропионовая к-ты, и в небольших кол-вах муравьиная и высокомолекулярные летучие к-ты. В советском сыре преобладает пропионовая, а в ярославском масляная к-ты. При помощи хроматографии на бумаге определены нелетучие жирные к-ты в сырах: советском, голландском, латвийском, дорогобужском, рокфор и зеленом терочном. Во всех сырах обнаружены молочная, янтарная и пировиноградная к-ты, во многих сырах содержится гликолевая, в дорогобужском и латвийском сырах найдена глюконовая, в зеленом сыре лимонная к-ты. Л. Карунина

3052. **Оценка качества молочных продуктов. Шеппард** (Judgments of quality with dairy products. Sheppard D.), Dairy Inds, 1955, **20**, № 1, 38—40 (англ.)

Приведены и критически рассмотрены по отдельным показателям системы балльной оценки сыра по Ван-Слайку и Паблоу, а также по Нелсону и Трауту. Библ. 15 назв. В. Новикова

3053. **Сушка сыворотки. Цесуль** (Suszenie serwatki. Cesul Jan), Przegl. mleczarski, 1956, **4**, № 3, 10—13 (польск.)

Обсуждается целесообразность сушки сыворотки для применения ее в качестве корма, обогатителя хлеба кальцием, фосфором, некоторыми витаминами, белком и лактозой, а также сырья для произ-ва лактозы. Сухая сыворотка содержит (в %) воды 6,22, белка 11,44, жира 1,11, лактозы 64,07, золы 11,05. Растворимость — 84,15%. Описаны 4 метода сушки сыворотки: 1) упаривание до содержания 70% сухих в-в с последующей кристаллизацией сиропа и разливом в формы; 2) упаривание до содержания 40% сухих в-в с последующей барабанной или распылительной сушкой; 3) барабанная сушка и 4) упаривание до содержания 90% сухих в-в с подсушкой. Из приведенных техно-экономич. расчетов следует, что наиболее экономичным является 1-й способ. З. Фабинский

3054. **Новое усовершенствование в санитарии молочных заводов. Лазарус** (A new development in dairy plant sanitation. Lazarus N. E.), South. Dairy Prod. J., 1955, **58**, № 1, 32. 76—79, 83 (англ.)

Описано применение соединений йода в комбинации с поверхностноактивными в-вами и водорастворимыми полимерами для дезинфекции молочных предприятий. А. Прогорович

3055. **Влияние *Str. lactis* и их фильтратов на развитие в молоке *Str. paracitrovorus*. Дерябина Е. Н.**, Микробиология, 1956, **25**, № 1, 72—76 (рез. англ.)

Изучалось накопление к-ты, образование летучих к-т и CO_2 различными культурами *Str. paracitrovorus* при совместном культивировании их с *Str. lactis* и при добавлении фильтратов последних. Установлено, что фильтраты *Str. lactis* содержат в-ва, способствующие развитию в молоке *Str. paracitrovorus*. При внесении в молоко 5—10% фильтрата кол-во клеток *Str. paracitrovorus* резко возрастает, значительно повышается способность к образованию летучих к-т, CO_2, а также энергия кислотообразования. Совместное развитие в молоке культур *Str. paracitrovorus* и *Str. lactis* активизирует размножение и биохимич. деятельность культур *Str. paracitrovorus*. Последние весьма чувствительны к сезонным изменениям состава молока. В зимнем молоке они плохо развиваются и образуют мало летучих кислот. А. Прогорович

3056. **Состав молока индийских животных. V. Точка замерзания, лактоза, хлориды и кислотность козьего и овечьего молока. Дхармараджан, Венкатесвара-Рао, Дастур** (Composition of milk of Indian animals. V. Freezing point, lactose, chloride and acidity in goat and sheep milk. Dharmarajan C. S., Venkateswara Rao R., Dastur Noshir N.), Indian J. Veterin. Sci. and Animal Husbandry, 1954, **24**, part 1, 51—61 (англ.)

Часть IV см. РЖХим, 1956, 63667.

3057. **Значение *Bact coli* в производстве мороженого. Олсон** (Significance of coliforms in ice cream. Olson H. C.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1953, **32**, № 6, 38, 74, 76, 78, 85 (англ.)

Контроль на содержание *Bact. coli* в мороженом основывается на тех же принципах, что и в молоке. При произ-ве мороженого, удовлетворительного в отношении содержания *Bact. coli* необходимо образцы мороженого для лабор. контроля брать систематически, употреблять только высококачественные ингредиенты, применять оборудование, рекомендованное для з-дов, выпускающих молоко категории А; пастеризовать смесь при 68,3°—30 мин., охлаждать смесь до 4—5° и хранить так до поступления в фризер не более 4 час. и, наконец, употреблять только те красители, фрукты, орехи и т. п., которые имеют низкое бактериальное содержание, подвергая некоторые из них тепловой обработке. Н. Барановский

3058. **Определение детергентов в молоке. Шароннa** (Sur la recherche des détergents dans le lait d'alimentation. Charonnat Raymond), Bull. Acad. nat. med., 1955, **139**, № 27—28, 450—452 (франц.)

Изложен метод определения четырехзамещ. аммониевого основания в молоке, в которое оно попадает в результате дезинфекции оборудования. В склянку на 100—125 *мл* вносят последовательно 50 *мл* молока, 0,5 *мл* насыщ. (при 20°) водн. р-ра гелиантина, ~0,5—1 *мл* соды и 20 *мл* хлороформа. Смесь осторожно встряхивают ~ 5 мин. Соединяют ~ 45 *мл* эмульсии с 55 *г* безводн. Na-сульфата. Вязкую массу перемешивают с 25 *мг* хлороформа, добавляемого небольшими порциями. Хлороформ декантируют, дают отстояться массе, отделившийся при этом хлороформ соединяют с первой порцией и добавляют 0,5 *мл* HCl (~ 2 н.). При положительной р-ции наблюдается розовое окрашивание верхнего водн. слоя. Л. Карунина

3059. **Проверенный метод исследования. Лоуэнстейн** (Test confirmed. Loewenstein Morrison), Milk Plant Monthly, 1955, **44**, № 3, 25, 26, 28 (англ.)

Описан метод определения сухих в-в в молоке с помощью спец. весов «Сенко». Высушивание производят под лампой ИК-излучения, вмонтированной в штатив весов. На чашечку с образцом помещают бумажный фильтр с отверстием диам. 1 *см* в центре, поверх него хлопчатобумажный диск с таким же отверстием и чашечку ставят на подставку у весов. Взвешивание, высушивание и взвешивание после высушивания производят, не снимая чашечки с подставки, включая и выключая механизм весов или ИК-лампу. По шкале находят процент сухих в-в. Продолжительность определения 12—13 мин. Сравнительные определения сухих в-в методом Можонье и на весах «Сенсо», дают однозначные результаты. Н. Брио

3060. **Зависимость результатов определения жира в молоке по методу Розе—Готлиба от способа экстрагирования. Зёйсс, Кирмейер, Ланг, Тёйфель** (Die Abhängigkeit des Ergebnisses der Roese-Gottlieb-Fettbestimmung in Milch von der Art

der Extraktion. Seuß Alfred, Kiermeier Friedrich, Lang Georg, Teufel Hans), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 3, 85—90 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В молоке цельном (сыром, пастеризованном, гомогенизированном) и обезжиренном проведены сравнительные определения жира двумя модификациями метода Розе — Готлиба: по стандартной методике, принятой в Германии,— 2-кратное экстрагирование с применением при повторных экстрагированиях отогнанной смеси р-рителей от предыдущих определений и по стандартной методике, принятой в США, Англии, Швейцарии,— 3-кратное экстрагирование и применение при повторных экстрагированиях свежих серного и петр. эфиров. В последнем случае данные содержания жира на 0,02—0,07% больше, чем при 2-кратном экстрагировании. Повторное применение отогнанной смеси р-рителей, вместо новых порций, в большинстве случаев не давало разницы в кол-ве определяемого жира, в отдельных случаях разница не превышала + 0,02%. Н. Брио

3061. Контроль пастеризации молока и молочных продуктов при помощи фосфатазной пробы. Гернер, Яраз, Бачикова (Kontrola pasterizácie mlieka a mliečných výrobkov fosfatázou. Görner F., Jaráz A., Bačíková Z.), Českosl. hyg., epidemiol., mikrobiol., imunol., 1955, **4**, № 7, 348—353 (словац.; рез. русс., англ.)

Для контроля пастеризации молока применяют р-ции на присутствие ферментов пероксидазы и фосфатазы. Проба на пероксидазу по Шторху непригодна для контроля молочнокислых продуктов. Для этой цели модифицирована фосфатазная проба по Ашаффенбергу и Муллену, дающая хорошие результаты и достаточно чувствительная. А. Прогорович

3062. На мясокомбинатах Украины. Кирик С., Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 18—21

Изложены успехи, достигнутые мясными предприятиями за 1955 г. Указаны мероприятия, предусматривающие дальнейшее развитие мясной пром-сти Украины. А. Прогорович

3063. Задачи химика в мясной промышленности. Грау (Kemistin tehtävät lihateollisuudessa. Grau R.), Suomen kem., 1956, **29**, № 1, A28 — A31 (фин.)

Сокращенное изложение доклада на совещании европейских специалистов мясной пром-сти 5 августа 1955 г. в Хяменлинне в Финляндии. Рассмотрены узловые вопросы хим. исследования мяса. В частности, недостаточно исследовано созревание мяса. Необходимо выяснить роль ферментов, белков соединительной ткани, хромопротеидов, нуклеопротеидов, мукопротеидов, эфиров фосфорной к-ты, органич. к-т, жира и катионов в созревании мяса. Тщательного и глубокого изучения требуют скоростной посол и копчение. В плане неотложных работ указаны: изучение роли микроэлементов, хим. процессов при охлаждении и замораживании мяса, способов сушки мяса, хим. процессов при обработке мяса селитрой, вопросов методики исследования мяса, пригодности различного рода жиров для длительного хранения, воздушной варки мяса, а также разработка новых методов анализа. М. Тойкка

3064. Современные методы охлаждения и замораживания мяса. Штейнбрух (Metode moderne pentru tratarea cărnii prin frig. Steinbruch T.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 3, 4—7 (рум.)

Рассмотрены современные методы и установки для охлаждения, замораживания и хранения замороженного говяжьего и свиного мяса. А. Марин

3065. Вакуум-замораживание некоторых видов мясопродуктов. Спирина К. И., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1955, № 3, 85—87

Исследовалась эффективность замораживания мясопродуктов в обычной морозильной камере, в морозилке с интенсивной циркуляцией воздуха и в эксперим. установке для замораживания под вакуумом. Установлено, что замораживание при интенсивном движении воздуха происходит в 2 раза быстрее, чем при спокойном состоянии воздуха, а замораживание под вакуумом значительно быстрее, чем при интенсивном движении воздуха. Продолжительность вакуум-замораживания зависит от размера продукта и сокращается с увеличением отношения поверхности к объему. Разработана конструктивная схема аппарата для вакуум-замораживания эндокринного и ферментного сырья. В. Долговский

3066. Интенсификация процессов охлаждения и замораживания мясопродуктов и изменение условий хранения. Христодуло Д. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 5—9

Излагаются преимущества быстрого замораживания мяса (процесс замораживания сокращается в 4—5 раз, кубатура и площадь морозильных камер уменьшаются в 3,5—4 раза, потери от замораживания снижаются в 8—10 раз). Приведены сравнительные результаты двухфазного процесса замораживания субпродуктов с однофазным, более простым, экономичным и быстрым, а также описание способов быстрого охлаждения в спец. охладителях. Рассмотрен вопрос о целесообразности быстрого замораживания четвертин и полутуш в парном виде для колбасного произ-ва или длительного хранения. Отмечена нерациональность глубокого охлаждения мяса, предназначенного для местного потребления, и необходимость пересмотра стандартов на блочное мясо в сторону уменьшения толщины кусков и времени созревания. Приведены результаты опытов по замораживанию кулинарного мяса. Даются указания по увлажнению штабелей мороженого мяса для снижения усушки и о более полной загрузке вагонов-ледников при перевозках мороженой баранины. А. Емельянов

3067. Вкусовые качества охлажденной и мороженой говядины. Ло (Palatability of chilled and frozen beef. Law N. H.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 5, 187—189 (англ.)

Проведено эксперим. сравнение вкусовых качеств охлажд., нормально и быстро замороженной говядины, доставленной в Англию из Новой Зеландии. Для каждой серии опытов отбирались туши хорошо упитанных животных одинакового возраста, пола, породы и весовой категории. Правая и левая половины каждой туши подвергались различной холодильной обработке (охлаждению, нормальному и быстрому замораживанию). При быстром замораживании отрубы упаковывались в марлевые мешки и т-ра мяса у кости снижалась с 13 до —17° за 38 час. Охлажд. мясо перевозили при $-2\pm0{,}25°$ в атмосфере, содержащей 10% CO_2, быстро замороженное при $-10{,}5\pm0{,}5°$, нормально замороженное при —10°. При органолептич. оценке жареного мяса по балльной системе с учетом интенсивности и чистоты вкуса, сочности, нежности мяса существенной разницы во вкусе охлажд. и мороженого мяса не обнаружено. Подтверждены ранее опубликованные данные, что при высоком первоначальном качестве мяса ухудшение вкуса, вызываемое замораживанием, незначительно. Г. Любовский

3068. Оттаивание быстро замороженного мяса перед употреблением. Алмаши (Gyorsfagyasztásos eljárással tartósított húsok kitárolás elötti visszamelegitésének módszerei. Almási Elemèr), Elelm. ipar, 1956, **10**, № 3, 89—96 (венг.; рез. русс., нем.)

Разработан способ расчета для определения т-ры поверхности мяса и термич. центра в зависимости от т-ры и скорости движения воздуха. Вычисленные (приближенно) результаты расходились с опытными данными на 3,5%. Даны номограммы для определения времени, подъема т-ры поверхности и средней точки куска мяса $>0°$ при данных т-ре воздуха и скорости потока воздуха. Для получения мяса хорошего качества целесообразно оттаивать мясо возможно быстрее.

Г. Юдкович

3069. О естественных потерях мяса при длительном хранении. Головкин Н. А., Чижов Г. Б. Арефьева М. М., Алямовский И. Г., Шаган О. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 22—32

Изучалась динамика усушки баранины при длительном хранении на холодильнике в различных условиях. Установлена связь между поверхностью туши (S) в *м²* и ее весом (*G*) в *кг*: $S = 0{,}311\sqrt{G}$, а также связь между величинами абс. и относительной усушки, причем найдено, что относительная потеря влаги (абс. потеря, отнесенная к весу туши) изменяется в зависимости от условий и продолжительности хранения и величины уд. поверхности туши. Результаты периодич. взвешиваний туш обрабатывали методами вариационной статистики. Проведено также вычисление усушки путем послойного определения влаги в мясе. В результате исследований сделаны выводы о возможности снижения существующих норм усушки мороженой баранины высокой упитанности при длительном хранении на холодильниках. Установлено, что усушка зависит от теплопритока, упитанности, поверхности туш. Так как скорость относительной усушки для крупных туш в начале хранения велика, а затем уменьшается, то при длительном хранении рекомендуется крупные туши располагать на периферийных частях штабелей. Большое влияние на усушку оказывает плотность укладки штабелей. Отмечается, что теоретич. вычисление усушки дает грубо приближенный результат и что более точные данные получают при послойном определении содержания влаги в мясе. Для производственных условий особое значение имеет точность взвешивания, так как порядок ошибки взвешивания на сотенных и тысячных весах приближается к порядку изменения величины веса в результате усушки.

А. Емельянов

3070. Использование фитонцидов для сохранения пищевых продуктов. Дуброва Г. Б., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 74

Комбинированное действие низких т-р и фитонцидов чеснока на *Aspergillus oryzae* показало усиление фунгицидных свойств чеснока. Так же отмечено и усиление бактерицидного эффекта «паров» горчицы (аллил-горчичных масел) при 0° в опытах хранения мяса, которое оставалось свежим через 50 дней хранения, в то время как контрольное мясо ослизло и покрылось плесенью через 21 день.

А. Емельянов

3071. Указания по экспорту баранины с маркировкой по качеству. Шён (Leitsätze für den Hammelexport mit Markenzeichen. Schön L.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 3, 109—113 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

3072. Закономерности усушки мороженого мяса при хранении. Рютов Д. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 10—21

Исследован механизм основных процессов тепло- и влагообмена, происходящих при хранении продуктов на холодильниках, и выведена общая ф-ла колич. зависимости величины испарения влаги из продуктов от условий хранения. Установленные математич. закономерности позволяют определить абс. уровень усушки мороженого мяса и влияние различных факторов хранения на интенсивность усушки. На основании теоретич. анализа отмечено, что действующие холодильники располагают значительными резервами для сокращения усушки замороженных продуктов при хранении: 1) активное увлажнение воздуха камер, 2) укрытие штабелей паронепроницаемыми чехлами (в частности глазурование льдом), 3) понижение т-ры хранения, 4) полная загрузка камер, 5) домораживание продуктов только в морозильных камерах, 6) правильное маневрирование грузами по камерам хранения. А. Емельянов

3073. Ослизнение рассолов. Заточил, Вондрка (Hlenovatění láku. Zatočil Oldřich, Vondrka Vratislaw), Prumysl. potravin, 1955, **6**, № 7, 339—341 (чеш., рез. русс., англ., нем.)

Выделена микрофлора, вызывающая слизеобразование в рассолах при посоле мяса. Исследованы ее физиологич. свойства. Установлено влияние т-ры, р-ции среды и конц-ии поваренной соли и нитратов на рост и размножение слизеобразующих микроорганизмов.

Е. Шнайдер

3074. Определение пищевой ценности различных сортов мяса, используемого для производства колбас. Бовтута Е. П., Гридина М. М., Никитина А. И., Никульшина Л. Ф., Попова В. Т., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 10—13

Изучен общий хим. состав и колич. соотношение полноценных и неполноценных белков в трех сортах жилованного мяса (ЖМ) для произ-ва колбас. Наименьшее кол-во влаги (75,09%) содержится в ЖМ 2-го сорта. Содержание белка во всех сортах, примерно, одинаковое. С понижением сортности мяса понижается кол-во полноценных белков (высший сорт 13, 27, 1-ый 11,64 и 2-ой 10,41%) и увеличивается содержание неполноценных — коллагена и эластина (соответственно 2,92, 5,03 и 5,40%). Величина соотношения полноценных и неполноценных белков (высший сорт 4,54, 1-ый 2,31 и 2-ой 1,91) является объективной характеристикой сортности жилованного мяса. В. Гурни

3075. Физико-химические и морфологические изменения копченых колбас в процессе осадки. Грунина Т. И., Гранаткин М. Ф., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 13—16

Изучены весовые изменения, образование и накопление нитрита, а также морфологич. изменения структуры тканей московской, советской и польской колбас в процессе осадки. Потери в весе в зависимости от содержания жира в фарше составляют на 7-й день 5,7—10,9%. Кол-во свободного Na-нитрита в процессе осадки при нормах расхода селитры 0,03—0,05% колеблется от 0,0007 до 0,005%. Под влиянием аутолитич. процессов происходят морфологич. изменения в структуре мускульной ткани, как бы созревание мяса; наблюдается разрушение сарколеммы и слияние мускульных волокон. Одновременно происходит уплотнение фарша. В. Гурни

3076. Улучшение процесса копчения мясопродуктов путем применения сжиженного нефтяного газа. Миллер (Meat smoking operation is improved with LP gas. Miller Harry J.), Food in Canada, 1956, **16**, № 2, 16, 18 (англ.)

Описано переоборудование на газовый обогрев камеры копчения окороков и бекона, работавшей ранее на дровах или древесном угле и дававшей ~ 2 *т* продукции в неделю. Установлен дымогенератор размером 0,9×0,9×0,9 *м* с автоматически регулируемой пропановой горелкой. Дым из дымогенератора центробежным вентилятором подается в верхнюю зону камеры, откуда по трубам диам. 75 *мм* поступает в нижнюю зо-

ну, а из нее снова направляется вверх, проходя между висящими в камере продуктами. В дымогенераторе 9 *кг* опилок достаточно на 12 час. работы. Окорока и бекон солят шприцеванием с последующим втиранием соли с поверхности, выдерживают в подвешенном состоянии 10—14 дней, затем короткое время вымачивают в теплой воде. Вареные окорока коптят при 71,1° до 60° в толще продукта; сырокопченые коптят до достижения более высокой т-ры. С переходом на газовый обогрев увеличилась производительность камеры, улучшилось качество копчения, прекратились случаи воспламенения жира, потери веса продукции при копчении, достигавшие 10—20%, сократились до 5%. Г. Любовский

3077. О применении жиров и жировых эмульгаторов в колбасах. Диркс (Zur Vewendung von Fett und Fettemulgatoren in der Wurst. Dierks Hans), Arch. Lebensmittelshyg., 1955, **6**, № 9/10, 96—100 (нем.)

Обсуждаются вопросы о допустимости повышенного содержания жиров в колбасах и применения жировых эмульгаторов из молочного белка для лучшего распределения в фарше излишнего говяжьего жира. А. Емельянов

3078. Молочнокислые бактерии в сырокопченой колбасе. Лерхе (Laktobazzilen in schnittfester Rohwurst. Lerche M.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 1—2, 1—4 (нем.)

Бактериологическое исследование сырокопченых колбас обнаружило присутствие в них большого числа грамположительных палочек (коротких и длинных), главным образом лактобацилл (напр., *Lactobacillus plantarum* и *brevis*). Изучение биохимич. свойств выделенных штаммов установило их непостоянство. См. также РЖХим, 1956, 70399. А. Емельянов

3079. Влияние замораживания и последующего хранения при температуре выше 0° на бактериальную флору свиного фарша. Миллер (Effect of freezing ground pork and subsequent storing above 32°F. upon the bacterial flora. Miller W. A.), Food Technol., 1955, **9**, № 7, 332—334 (англ.)

Фарш из свинины инокулировали *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*, заворачивали в фольгу и бумагу и замораживали в токе воздуха при —13°. При хранении при т-ре от —18 до —22° в фарше, содержавшем 50% жира, число бактерий на 1 *г* за 1 месяц снизилось с 325 000 до 150 000, за 10 месяцев до 50 000 и за 18 до 40 000. В фарше, содержавшем 30% жира, число бактерий уменьшалось медленнее; за 1 месяц оно снизилось с 425 000 до 335 000, за 5 до 75 000. Естественная флора фарша, содержащего 50% жира, представляющая собой не патогенные психрофильные грамположительные палочки, вызывающие порчу мяса при низкой т-ре, снизилась при т-ре от —18 до —22° за 1 неделю с 1,4 млн. на 1 *г* до 0,6 млн., за 5 месяцев до 150 000, за 10 до 40 000 и за 18 до 5 000. При хранении того же фарша при 9—12° в течение 3 дней не наблюдалось заметного размножения *M. pyogenes* var. *aureus*, тогда как число психрофильных бактерий возросло до 2 биллионов на 1 *кг*. При 20—22° через 25 час. фарш содержал микрококков 2,4 млн. на 1 *г* и 200 млн. психрофильных бактерий. Г. Новоселова

3080. Охлаждение и замораживание битой птицы. Брукс (Chilling and freezing of poultry. Brooks J.), Quick. Freezling, 1954, **7**, № 10, 246, 248, 250 (англ.)

Описаны способы охлаждения битой птицы в охлажденном воздухе и в воде. А. Емельянов

3081. Холодильное хранение битой птицы. Тевено (La conservation des volailles. Thévenot R.), Rev. gén. froid, 1954, **31**, № 10, 1021—1025; Ann. nutr. et aliment., 1954, **8**, № 3—4, 531—540 (франц.)

Краткое изложение технологии обработки, охлаждения и замораживания битой птицы. Т. Сабурова

3082. Сушка мяса токами высокой частоты. Фельдман И. Е., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 6—10

Изучался новый метод сушки мяса ВЧ-токами. Образцы охлажд. мяса весом 50—70 *г* цилиндрич. формы помещали в ВЧ-поле 39—40 *Мгц* мощностью 35 *вт*, создаваемое генератором мощностью 150 *вт*, под вакуумом 8—10 *мм* рт.ст. Сушку вели при 20—22° до влажности ≤ 10% (на сухое в-во). Установлено, что большая часть влаги испаряется за первые 30—40 мин. (~ 50%). Продолжительность сушки зависит от содержания жира в мясе — тощее мясо сушится быстрее. Мясо нагревается равномерно, сохраняет пористость; первоначальный объем изменяется незначительно. Сухое мясо сохраняет запах, вкус и цвет исходного продукта, хорошо оводняется при 20°. Высушенное мясо может храниться длительное время при 20° и относительной влажности воздуха ≤ 60%. На сушку 1 *кг* мяса расходуется ~ 5 *квт-ч* энергии. В. Гурин

3083. О добавлении аскорбиновой кислоты к мясным и колбасным изделиям. Мёлер (Ascorbinsäure als Zusatz zu Fleisch- und Wurstwaren. Möhler Klement), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 7, 179—182 (нем.)

Рассмотрен вопрос о допустимости добавления аскорбиновой к-ты (I) для улучшения цвета сырого мяса, мясного фарша, солонины и колбас. Проведенными опытами с рубленым мясом, к которому добавляли I в кол-ве 50 *мг*%, установлено окрашивание его поверхности в бледно-красный цвет, отличный от цвета свежего мяса. При добавлении I при посоле свинины в кол-ве 15—45 *мг* % с выдержкой в течение 60 дней отмечена устойчивая при нагревании розово-красная окраска мяса и снижение в рассоле и мясе содержания $NaNO_2$. Аналогичные результаты получены и при добавлении I в фарш вареных колбас. Исходя из этих данных, добавление I в мясные продукты признано вполне допустимым. А. Емельянов

3084. Применение ультрафиолетовых лучей на Ленинградском ордена Трудового Красного Знамени мясокомбинате им. С. М. Кирова. Брандт В. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **10**, 53—55

Сообщается о результатах производственных опытов по облучению УФ-лучами колбас и воздуха камеры хранения, проведенных для увеличения сроков хранения колбас. В камере площадью 668 $м^2$, объемом 2800 $м^3$ смонтировали под потолком в шахматном порядке 58 ламп БУВ-15 (мощностью 15 *вт*, напряжением 127 *в*, сила тока 0,26—0,32*а*). Колбасы в кол-ве 220 *т* развешивали в 4 яруса и хранили от 20 до 45 дней при 16—18° и относительной влажности воздуха 80—95%, при циркуляции последнего 2,5 объема в час. Каждую партию периодически осматривали и проводили органолептич., хим. и бактериологич. анализ образцов. Облучали колбасы вареные: любительскую, отдельную, ветчино-рубленую, сардельки, и полукопченые: краковскую, украинскую, польскую, семипалатинскую, полтавскую. В результате ежедневного 6-часового облучения установлена задержка в росте микроорганизмов на поверхности оболочек и в фарше колбас. Полукопченые колбасы сохранялись при облучении ~25 суток, вареные до 6 суток, в то время как контрольные образцы полукопченых колбас испортились через 6—8, а вареных через 2—3 суток. 12-часовое облучение увеличивает срок хранения соответственно до 30—45 и 16—18 суток с сохранением товарных качеств колбас. А. Емельянов

3085. Новое в мясоконсервном производстве (По страницам иностранных журналов). Бабин Г., Мясная индустрия СССР, 1956, № 3, 60—62

Обзорная статья. А. Прогорович

3086. О бойнях. Бартельс (Der Schlachthof — heute und morgen. Gedanken zur internationalen Schlacht- und Viehhof-Tagung in Essen. Bartels Helmut), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 6, 305—306 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Соображения о современном положении и организации в будущем боен и скотных дворов в связи с международным совещанием в Эссене. А. Емельянов

3087. Реконструкция скотобойни. Хорнунг (Modernisierung eines Schlacthofes. Hornung Hellmuth), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 4, 206—207 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводится план старой и реконструированной скотобойни в Людвигсхафене (ФРГ). А. Емельянов

3088. Сепарирование пищевой крови на средних и малых мясокомбинатах. Беленький Н., Кузенко Е., Пожарская Л., Рындина В., Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 10—11

Кровяная сыворотка является полноценным заменителем яичного белка и может быть использована в произ-ве котлет, пирожков, пельменей и других продуктов. Для получения сыворотки из цельной стабилизированной или дефибринированной крови может быть применен сепаратор АС-1-Ж, предназначенный для выработки антитоксич. сывороток из крови лошадей. Разработаны изменения в его конструкции: расширен канал штуцера для подачи крови из поплавковой камеры в барабан до 3,5 *мм* и вывинчен регулировочный винт на 3—3,5 оборота и припаян в таком положении. Приспособленный для переработки крови крупного рогатого скота сепаратор имеет производительность в смену до 400 *л* крови (часовая производительность 40—50 *л* вместо паспортной 28—35 *л*) и дает 230—250 *л* сыворотки (выход 57—62%), вполне удовлетворительного качества. Сепараторы АС-1-Ж рекомендуются для внедрения на средних и малых мясокомбинатах. В. Долговский

3089. Опасность порчи мясопродуктов от вспомогательных материалов. Мюггенбург (Verderbnisgefahren durch Zusatzstoffe. Müggenburg H.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 4, 193—195 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Многочисленными анализами желатины, пряностей, поваренной соли, воды и рассолов, применяемых на мясокомбинатах ФРГ, установлены случаи бактериального загрязнения этих продуктов, вследствие чего они могут быть причиной порчи вырабатываемых мясопродуктов. А. Емельянов

3090. Улучшенное моющее и дезинфекционное средство «Tego 51». Рейтер (Das verbesserte Reinigungs- und Desinfektionsmittel «Tego 51». Reuter H.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 1, 17—19 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся результаты испытания препарата «Tego 51» (Т) амфолитного мыла, действующим в-вом которого является высокомолекулярная аминокислота. Т не имеет запаха, растворим в воде с нейтр. р-цией, не действует на кожу и неядовит. Исследовано подавляющее действие Т в конц-иях 0,5 и 1,0% (водн. р-р) на культуры микрококков, стрептококков, *Bac. coli*, *Proteus*, *Bac. mesentericus*, *Penicillium glaucum* по сравнению с формалином этих же конц-ий, а также очищающее и дезинфицирующее действие Т при его применении для очистки деревянных и металлич. столов, сильно загрязненных мясным соком и кровью. Установлено полное подавление роста указанных микроорганизмов в суспензиях при конц-иях Т 0,5—1%. При обработке Т алюминиевых столиков с гладкой поверхностью получены хорошие результаты, при обработке деревянных предметов, последние признаны только условно обеспложенными. Рекомендуется применение водн. р-ров Т 0,5%-ной конц-ии в течение 15 мин. А. Емельянов

3091. Бульоноподобный запах метионала. Паттон (The broth-like flavor of methional. Patton Stuart), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 60 (англ.)

Кратко описаны свойства метионала — 3-метилмеркаптопропионового альдегида, имитирующего запах и вкус мясного бульона. Его получают из акролеина и метилмеркаптана (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1450—1451). Г. Новоселова

3092. Определение качества крови, поступающей на сушку. Гольдман Е., Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 14—15

Разработан упрощенный ареометрич. метод определения качества крови, поступающей из цеха первичной переработки в альбуминный цех: пробы отбирают из тщательно перемешанной дефибринированной крови 2—3 раза в смену; ареометром определяют ее уд. вес и по таблице находят содержание сухого остатка. Составлена рабочая таблица зависимости уд. веса крови от сухого остатка. При правильном сборе и обработке крови содержание сухого остатка должно составлять ⩾16%. В. Долговский

3093. О лабораторном методе определения водоотдачи мясом крупного рогатого скота и свиней. Фидлер (Beitrag zur laboratoriumsmäßigen Feststellung der Wasserlässigkeit des Fleisches bei Schlachtrindern und Schlachtschweinen. Fiedler C.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 7—8, 85—86 (нем.)

На большом кол-ве образцов свинины и говядины проверялась возможность объективного определения водоотдачи и степени обескровливания мяса. Применен метод прессования ∼1 *г* мяса на листике фильтровальной бумаги между двумя пластинками из плексигласа, зажимаемыми 2 шайбами, завинчиваемыми на винтах, прикрепленных к нижней пластинке. После 1 мин. прессования устанавливали кол-во вытекшего сока, впитанного фильтровальной бумагой, и по интенсивности окраски мокрого пятна судили о степени обескровливания животных. Установлено, что допустимой границей водоотдачи является 300 *мг* воды на 1 *г* мышечной ткани. А. Емельянов

3094. Быстрый метод определения концентрации студней. Клифтон (En hurtig metode til å bestemme limvannets konsentrasjon. Clifton J. M.), Norsk Hvalfangst-tidende, 1955, **44**, № 4, 205—207 (норв., англ.)

Рефрактометром Аббе исследована зависимость показателя преломления от конц-ии студней в интервале 13—69% сухого в-ва мяса и костей. Найдено, что в области 18—80° т-ра не оказывает заметного влияния на показания так же, как и присутствие твердых частиц или следов жира. Можно определять конц-ию сухого в-ва с помощью показателя преломления с точностью до 1%. М. Маршак

3095. Изучение качества яиц, консервированных в известковом растворе. Мусил, Орел (Studie o jakosti vajec konservovaných ve vápenném roztoku. Musil František, Orel Vítězslav), Pol'nohospodárstvo, 1956, **3**, № 1, 15—25 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Яйца различного качества хранили в известковом р-ре при 8—12°. Добавление 0,1% NaCl к известковому р-ру, а также наличие слоя нерастворившейся извести на дне сосуда не оказало влияния на качество яиц. Повышение т-ры хранения до 16—18° значительно ухудшало качество яиц. Оплодотворение яиц не влияло на их качество, но зародышевые диски у оплодотворенных яиц на 1—2 *мм* больше, чем у неоплодотворенных.

Наибольшее влияние на качество яиц, хранившихся в известковом р-ре, имела продолжительность хранения их со дня снесения до известкования. После 7 дней хранения качество яиц значительно снижалось, а после 28 дней яйца были непригодны для последующего известкования. Качество яиц с грязной скорлупой быстро ухудшалось при хранении в известковом р-ре. Яйца с плесенью на скорлупе непригодны для известкования, плесень при хранении в р-ре извести проникает внутрь яйца. Лучшими для хранения в известковом р-ре являются яйца, снесенные в конце апреля; июньские яйца непригодны для известкования.

А. Прогорович

3096. **Использование естественного холода в рыбной промышленности. Конокотин Г. С.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, 10, 108

Разработаны эффективные способы зарядки ледяных складов и подземных холодильников, вследствие чего получен более устойчивый температурный режим. Намечены мероприятия по широкому использованию естественного холода в рыбной промышленности.

А. Емельянов

3097. **Замораживание и хранение тихоокеанской рыбы и ракообразных. Часть IV. Результаты хранения 4 видов лососевых рыб. Хирдт, Стансби** (Freezing and cold storage of Pacific Northwest fish and shellfish. Part IV. Storage characteristics of four species of salmonidae. Heerdt M., Stansby M. E.), Commerc. Fisheries Rev., 1955, **17**, № 3, 13—17 (англ.)

Изучалось изменение качества при хранении замороженных рыб: форели (*Salmo gairdnerii*), горбуши (*Oncorhynchus gorbuscha*), кеты (*Onc. keta*) и кижуча (*Onc. kisutch*), на образцах разделанной, промытой и нарезанной кусками рыбы, упакованных в паро- и водонепроницаемый целлофан и алюминиевую фольгу (форель) и в картонные коробки и замороженных при —29°. Хранение образцов производилось при т-ре от —8,9 до —14,4°. В начале хранения и через 90, 180 и 270 дней производилась дегустация приготовленной рыбы с оценкой по пятибалльной шкале. После 90 дней хранения слабое прогоркание было найдено в образцах форели в целлофане. Это прогоркание в дальнейшем не усилилось за весь период хранения. Слабое прогоркание обнаружили образцы горбуши через 180 дней и умеренное после 270 дней. Кета и кижуч показали слабое прогоркание через 180 дней и сохранили его до конца. Образцы форели, упакованные в алюминиевую фольгу, не обнаружили прогоркания даже после 270 дней хранения. Часть III см. РЖХим, 1956, 70415.

А. Емельянов

3098. **Улучшение качества рыбы при замораживании новыми методами. Прадела** (Bessere Fischqualitäten durch fortschrittliche Gefriermethoden. Pradella L.), Dtsch. Fisch. Ztg., 1956, **3**, № 1, 9—11 (нем.)

Рассмотрены методы замораживания рыбы и влияние их на качество продукции. Сравнены способы замораживания рыбы охлажденным воздухом и рассолом. Описан американский контактный метод с глазуровкой, позволяющий замораживать филе в крупных блоках и цельную рыбу, а также норвежский способ замораживания жирных рыб и филе с применением солей альгиновой к-ты Рыба, замороженная последним способом, сохраняется без прогоркания в течение 10 мес. Библ. 7 назв.

Л. Кондратьева

3099. **С какой скоростью и до какой температуры следует замораживать рыбу. Зайцев В. П.,** Рыб. х-во, 1953, № 11, 49—56

3100. **Химические изменения белковых веществ рыбы при замораживании и хранении. Сигран** (Chemical changes in fish protein during freezing and storage. Seagran Harry L.), Commerc. Fisheries Rev., 1954, **16**, № 12, 13—14 (англ.)

Для установления причин нежелательных изменений в мясе рыб при их замораживании и хранении в холодильниках (появление жесткости, постороннего запаха и привкуса) разработана методика исследования степени денатурации актомиозина в мышечной ткани и в изолированном состоянии, а также изменения физ.-хим. свойств (вязкости) растворимых белков в зависимости от замораживания и хранения рыбы. Сопоставление этих определений с органолептич. оценкой качества рыбы дает хорошее совпадение. А. Емельянов

3101. **Опыт приготовления презервов из мороженой кильки дефростацией в крепком тузлуке с одновременным посолом. Гериш, Ниязова,** Рыб. х-во, 1953, № 9, 58—59

3102. **Консервирование рыбы ауреомицином. Нильссен** (Konservering av fisk med aureomycin. Nilssen G. Ring), Norsk farmac. tidsskr., 1955, **63**, № 8, 189—194, 197—199 (норв.), См. РЖХим, 1955, 13068.

3103. **Отравляющие свойства цинка. Сакович** (Trające własności cynku. Sakowicz Stanisław), Gospod. rybna, 1955, **7**, № 3, 8—9 (польск.)

Описано токсикологич. действие соединений цинка на рыбу. Конц-ия 4—6 *мг/л* убивает молодую канадскую форель. Рекомендуется тару из оцинкованной жести, предназначенную для транспорта живой рыбы, покрывать лаком или краской, стойкой к действию воды.

Я. Штейнберг

3104. **Предотвращение окисления жира рыб и рыбопродуктов. I. Влияние бутилоксианизола на жир рыб. Отани, Такаянаги, Мацухаси** (B. H. A. による魚油の酸化防止試驗・I.尾谷茂 高柳健，松橋鉄治郎），日本水產學會誌 › Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, 19, № 9, 947—951 (япон.)

Изучена эффективность бутилоксианизола (I), являющегося хорошим антиокислителем не только для жиров и масел, но и для продуктов, содержащих их. Добавление 0,02% I к жиру сардин эффективно предотвращает окисление жира при различных условиях хранения. Перекисное число является показателем, выражающим антиокислительную эффективность бутилоксианизола.

Г. Новоселова

3105. **Изготовление консервов «Сардины балтийские» из салаки.**— (Przygotowanie konserw» sardynki baltyckie» ze sledzia bałtyckiego.—), Gospod. rybna, 1956, **8**, № 1, 20 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 8600. А. Прогорович

3106. **Химический состав кильки Южной Балтики в 1949—1953 гг. Микицинская** (Skład chemiczny szprota poławianego na Południowym Bałtyku w latach 1949—1953. Mikicińska Janina), Prace Morsk. inst. ryback. Gdyni, 1955, **8**, 323—333 (польск.; рез. русс., англ.)

Химический состав кильки, добываемой в южной части Балтийского моря (в %): вода 66,77—79,66; белки 14,57—16,57; жир 2,75—17,16; зола 1,08—2,16. Максим. содержание жира в кильке наблюдается осенью, миним.— летом. Наиболее низкое содержание сухих в-в отмечается с апреля по июнь и составляет 20,34—23,22%. Максим. кол-во сухих в-в (31,37—33,23%) наблюдается в октябре, причем содержание жира в сухой массе достигает 46,34%. Установлена обратная зависимость между содержанием жира и белков в кильке (на сухое в-во): при максим. содержании жира 46,34% кол-во белков 47,04%, а при миним. кол-ве жира 13,51% белки составляют 75,89%. Наиболее

ценной является килька осеннего и зимнего уловов.
А. Прогорович

3107. Методика исследования и определение калорийности рыбных консервов. Вешховский, Касинский (Metodyka badań i ocena wartości kalorycznej najpospolitszych krajowych konserw rybnych. Wierzchowski Józef, Kasiński Władysław), Roczn. Państw. zakł. hig., 1955, **6**, № 1, 75—84 (польск.; рез. русс., англ.)

Определены калорийность и кол-во солей кальция и фосфора в 6 видах рыбных консервов. Установлено, что первое место по калорийности занимают консервы «угорь в масле» (в среднем 425 *кал* на 100 *г* консервов), второе — «шпроты в масле» затем «балтийские в масле», «маринованная сельдь», «макрель в томатном соусе», и «бычки в томатном соусе». Калорийность последних составляет в среднем 65 *кал* на 100 *г* продукта.
А. Прогорович

3108. Правильное использование жира, мяса и кожи дельфина. Кабаиванески Ячо, Рыбное х-во, 1955, № 10, 50—54

Дельфиний жир (ДЖ) характеризуется наличием низкомолекулярных жирных к-т, высоким числом омыления(219—227) и невысоким йодным числом (94,5—113). Он богат витаминами A и D, причем осенние ДЖ содержат меньше витамина A, чем весенние. Содержание витамина D_3 в ДЖ более чем вдвое превышает его содержание в тресковом жире. ДЖ легко подвергается порче, приобретая неприятный запах. Рекомендуется использовать ДЖ как эмульгатор в кожевенной пром-сти и как витаминное кормовое средство. Мясо дельфина по хим. составу мало отличается от телятины, но содержит больше белка и солей, меньше воды и более калорийно, а по цвету — темнее мяса домашних животных. Свежее мясо пригодно для изготовления колбас и стерилизованных консервов. Приведена рецептура разных видов колбасных изделий, содержащих 30—75% дельфиньего мяса, и кратко изложена технологич. схема приготовления консервов.
Г. Фрид

3109. Влияние добавления антиокислителя к рыбным отходам на содержание фолевой кислоты и сырого белка. Хастингс (Effect of antioxidant addition to fisch waste on folic acid and crude protein content. Hastings W. H.), Southern Fisherman, 1953, **13**, № 10, 114 (англ.)

3110. Изучение вопросов использования рыбных отходов. I. Консервирование зернопродуктами и отходами зернопродуктов. 1. II. Консервирование зернопродуктами и отходами переработки зернопродуктов. 2. Симидзу Хибики, Накагоси (水產廢棄物の利用に關する研究．I穀類．同副生物．おがくず添加による腐敗防止について．その1穀類．同副生物．おがくず添加による腐敗防止について．その2．清水亘，日引重幸，中越昭子），日本水產學會誌，Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, **21**, № 2, 130—133; 134—137 (япон.; рез. англ.)

I. Изучена возможность консервирования отходов переработки рыбы для использования в качестве корма для скота и удобрения. Дробленые рис, пшеница и кукуруза и рисовые и пшеничные отруби обладают мощными антисептич. свойствами, тогда как оболочки риса и мучная пыль менее эффективны. Считают, что консервирующее действие последних сводится к простому понижению влажности смеси, тогда как первые содержат хим. в-ва, оказывающие антисептич. действие.

II. pH смеси рыбных отходов с зернопродуктами и отходами переработки зернопродуктов, обладающими высокой антисептич. активностью, понижается в процессе хранения смеси. Добавление сахара к смеси рыбных отходов с мучной пылью понижает pH смеси и повышает антисептич. эффект. Консервирующее действие зернопродуктов и отходов их переработки объясняют превращением сахаров в к-ты. В смеси, содержащей сахар, содержание N летучих аминов не повышалось, несмотря на повышение pH на последней стадии хранения. Консервирующее действие сахара нельзя объяснить только понижением pH.
Г. Новоселова

3111. О факторах, влияющих на качество пищевых продуктов. Каррик (Literature review of factors that may affect processed feeds quality. Karrick Neva L.), Commerc. Fisheries Rev., 1955, **17**, № 6, 25—32 (англ.)

Обзор литературы о методах хим. анализа рыбной муки, определяющих ее качество: 1) методы, устанавливающие изменения в содержании витаминов (рибофлавина, витамина B_{12}, фолиевой к-ты, инозита) в зависимости от pH, времени и т-ры термич. обработки продукта; 2) определение усвояемости рыбной муки in vivo и in vitro; 3) влияние качества сырья; 4) изменения белковых в-в рыбной муки при ее обработке и хранении; 5) значение жиров и жирных к-т в определении качества продукта; 6) влияние режима сушки рыбной муки на ее качество.
А. Емельянов

3112. Быстрое определение содержания жира в рыбной муке. Дреости, Мерве (Rapid determination of oil in fish meal. Dreosti G. M., Merwe R. P., van der), S. Afric. Shipp. News and Fishing Ind. Rev., 1955, **10**, № 2, 56—57, 59, 61, 63 (англ.)

Описан метод определения жира в рыбопродуктах, принятый в качестве стандарта и представляющий собой усовершенствованный рефрактометрич. метод. 5 *г* рыбной муки экстрагируют 5 *мл* монохлорнафталина одним из двух способов: а) смесь тщательно растирают в ступе или в металлич. цилиндре, емк. 50 *мл*, с двумя металлич. шариками диам. 2,54 *см*, углы которого в целях недопущения скопления неперемешанного материала вогнуты; б) смесь нагревают при т-ре $> 80°$ 10 мин. в герметич. цилиндре емк. 25 *мл*, полностью погруженном в кипящую воду, и охлаждают до $\sim 20°$. Экстракт после фильтрования рефрактометрируют и по коэфф. рефракции определяют процент жира. Продолжительность определения 10—15 мин. вместо 8—9 час. по методу Сокслета. Метод применим в производственных условиях.
Л. Кондратьева

3113. Определение содержания связанной воды в мясе рыбы. Обсуждение изменений содержания связанной воды в мясе рыбы при изготовлении рыбопродуктов. Акиба (魚肉內結合水に關する研究．總括．水產食品製造過程中における魚肉內結合水量の變化．秋場稔），日本水產學會誌，Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, **20**, № 10, 937—940 (япон.; рез. англ.)

Изучали изменения содержания связанной воды в рыбопродуктах, в процессе произ-ва которых имеет место обезвоживание мяса рыбы (сушеная, соленая и мороженая рыба). Содержание связанной воды определяли кобальтохлоридным методом и измерением давления пара. Полученные результаты рассмотрены с практич. точки зрения.
Г. Новоселова

3114. Ответ на статью профессора Бере. Хармсен (Erwiderung auf den Artikel von Prof. Behre in Heft 1 der Deutschen Lebensmittel - Rundschau. Harmsen), Dtsch. Lebensmitt.- Rundschau, 1956, **52**, № 3, 66 (нем.)

В случае отравления маринованной сельдью (см. РЖХим, 1956, 60300) было установлено повышенное pH (4,8—6,0 вместо 4,5—4,7) в образцах маринадов, что свидетельствовало о нарушениях рецептуры и технологич. процесса. Этим обстоятельством, по мнению Хармсена, возражения Бере (см. РЖХим, 1956, 49314) полностью опровергаются.
А. Емельянов

3115. Новый принцип подачи воздуха в ферментационные камеры. Мюллер (Das neue Prinzip der Luftzuführung bei den Fermentationskammern. Müller O.), Dtsch. Genußmitt.-Z., 1953, 5, № 9, 249—250 (нем.)

3116. Хроматографическое определение органических кислот в высушенном табаке. Резник, Ли, Пауэлл (Chromatography of organic acids in cured tobacco. Resnik Frank E., Lee Leonard A., Powell W. Allan), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 928—931 (англ.)

Разработан хроматографич. метод определения многоосновных к-т в табаке. 0,5 *г* табака экстрагируют 10 мин. 500 *мл* воды, добавляют NaOH до pH 8, перемешивают 10 мин. 25 *мл* фильтрата разбавляют до 100 *мл* водой и пропускают через анионит. К-ты элюируют 100 *мл* 1,5 н. $(NH_4)_2CO_3$. 25 *мл* элюата концентрируют до 1 *мл* и хроматографируют на бумаге с одним из следующих смешанных р-рителей: 1) $C_6H_5CH_2OH$; *трет*-C_4H_9OH; *изо*-C_3H_7OH; H_2O; HCOOH в соотношении 30 : 10 : 10 : 10 : 3; 2) окись мезитила; H_2O; HCOOH в соотношении 7 : 10 : 1; 3) *н*-$C_5H_{11}OH$; H_2O; HCOOH в соотношении 20 : 12 : 1; 4) C_6H_5OH; H_2O; HCOOH в соотношении 75: 24 : 1 (р-рители 3 и 4 содержат 0,05% 8-хинолинола) и обрабатывают УФ-лучами. Описаны методы приготовления р-рителей. Хроматографией на бумаге установлено наличие неизвестной кислоты. Л. Шахновский

3117. Об изменении содержания никотина в сырье никотиновой и табачной промышленности. Эгри (A nikotintartalom változásának kérdései a nikotin- és dohánygyártási nyersanyagoknál. Egri László), Élelm. ipar, 1956, 10, № 3, 82—89 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Исследованы изменения в содержании никотина (I) в различных сортах свежего табака и применение в-в, задерживающих этот процесс (пары толуола, HCN, CaO, формальдегид). Установлены условия культуры и уборки табака, способствующие сохранению I. Проводятся опыты по уменьшению потерь I при сушке. Уточнены условия, в которых сорта табака, содержащие менее токсичный норникотин, могут быть планомерно улучшены. А. Емельянов

3118. Дикий чеснок в пищевой промышленности. Аугустин (Česnak medvedí v potravinárskom priemysle. Augustin Viliam), Průmysl potravin, 1956, 7, № 5, 209—213 (словац.; рез. русс., англ., нем.)

Дикий чеснок (*Allium ursinum* L.) пригоден для сушки, широко применяется в пищевой пром-сти, в частности в консервной и мясоперерабатывающей. Сильно выраженный вкус и аромат дикого чеснока позволяет уменьшить его дозу в пищевых продуктах до 35%. Отмечается бо́льшая бактерицидность дикого чеснока по сравнению с культурным. А. Прогорович

3119. Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство для пищевых продуктов. I. Безвредность сорбиновой кислоты. Дьюэл, Алфин-Слейтер, Уэйл, Смит. **II. Обмен α, β-ненасыщенных жирных кислот, и в частности сорбиновой кислоты.** Дьюэл, Калберт, Анисфелд, Мак-Киан, Бланден (Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. I. Harmalessness of sorbic acid as a dietary component. Deuel Harry J., Jr, Alfin-Slater Roslyn, Weil Carrol S., Smyth Henry F., Jr. II. Metabolism of α, β-unsaturated fatty acids with emphasis on sorbic acid. Deuel Harry J., Jr, Calbert Clarence E., Anisfeld Lilla, McKeehan Harry, Blunden Harry D.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 1, 1—12; 13—19 (англ.)

Изучена токсичность сорбиновой к-ты. При включении в диету до 5% (на сухое в-во) сорбиновая к-та безвредна для крыс и собак. Она значительно менее токсична, чем Na-соль бензойной кислоты. Г. Новоселова

3120. Разработка метода определения хлористого натрия в соевом соусе. I. Прямое аргентометрическое титрование с адсорбционным индикатором. Сато (醤油食鹽の定量に關する研究. 第1報. 銀液に依る直接滴定法. 佐藤謙二), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, 50, № 7, 49—42 (япон.; рез. англ.)

Метод Мора неприменим для определения NaCl в соевом соусе из-за присутствия органич. в-в, маскирующих изменение окраски, а также потому, что окраска соевого соуса сходна с окраской Ag_2CrO_4. Для выяснения возможности прямого определения NaCl испытан ряд индикаторов. При титровании Cl^- в соевом соусе р-ром, содержащим Ag^+, удовлетворительные результаты получены в р-ре, подкисленном CH_3COOH до pH 2,7—3,4, с применением бромфенолового голубого в качестве адсорбционного индикатора. Присутствие различных органич. в-в: аминокислот, пептонов, пептидов, белков, аминов, ацеталей, кетонов, альдегидов, углеводов, спиртов, кислот (молочной, янтарной, уксусной), гетероциклич. соединений (фурфурола и др.), меланинов и их производных и полимеров не влияло на точность определения. При добавлении пептонов изменение окраски становится чрезвычайно резким. Применению метанилового желтого, тропеолина OO, флуоресцеина, дихлорофлуоресцеина мешало присутствие белков и продуктов их разложения. Возможно применение в качестве индикатора тетрабромфенолтетрабромсульфонфталеина. Г. Новоселова

3121. Об определении сладких и консервирующих веществ методом хроматографии на бумаге. Клифмюллер (Beitrag zum papierchromatographischen Nachweis von Süßstoffen und Konservierungsmitteln. Kliffmüller Richard), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 7, 182—184 (нем.)

Рассмотрены способы определения хроматографией на бумаге сахарина, дульцина «ультрасладкого» (*н*-пропокси-2-амино-4-нитробензола), *p*-метокси-*o*-бензолбензойнокислого натрия (I) и комбинированного определения искусств. сладких и консервирующих в-в. Сахарин предварительно переводят обработкой конц. KOH при 210—220° в салицилат и идентифицируют последний; дульцин переводят в нитросоединение; «ультрасладкое» дает при соединении с азонафтилэтилендиамином сине-фиолетовую окраску. I определяют как к-ту с индикаторами, причем присутствие *p*-хлорбензойной к-ты мешает определению. Обработкой конц. KOH при 210—220° расщепляют молекулы I, при этом образуется оксибензойная к-та, которую можно определить хроматографией на бумаге. При определении салициловой к-ты, образующейся из сахарина, можно одновременно определить и другие консерванты, в частности бензойную и *p*-хлорбензойную к-ты и эфир *p*-оксибензойной к-ты. Указанные методы устанавливают содержание 1—50 γ перечисленных веществ. А. Емельянов

3122. Определение консервантов в пищевых продуктах. Кирмейер (Über die Prüfung von Konservierungsmitteln im Lebensmittel. Kiermeier Friedrich), Z. Lebensmittel-Untersuch und Forsch., 1953, 97, № 3, 182—190 (нем.)

3123. Добавочные вещества к пищевым продуктам. Шулеман (Zusatzstoffe zu Lebensmitteln. Schulemann W.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 7, 173—176 (нем.)

3124. Синтетические пищевые красители. Рейхель (Coloranti sintetici alimentari. Reichel L.), Rev. chim., 1955, 6, № 5, 234—237 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены хим. строение и свойства синтетич. красителей, применение которых допускается в пищевой пром-сти; указаны кол-ва, добавляемые в различные пищевые продукты. А. Прогорович

3125. **Химические вещества в пищевых продуктах.** **Сова, Совова** (Chemikálie v potravinách. Sova Vladimir, Sovová Milada), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 3, 117—121 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Рассматривается вопрос о необходимости введения искусств. красителей в пищевые продукты и о том, какие красители допустимы для применения. Подчеркивается стремление уменьшить использование синтетич. красителей и увеличить применение новых природных красителей. Описано определение санитарной и гигиенич. допустимости красителей. Дан список искусств. растворимых в воде красителей, разрешенных для применения в пищевой пром-сти. А. Прогорович

3126. **Упаковка для пищевой промышленности. I, II, III.** **Нелман** (Packaging — a unit operation of food engineering. Part I, II, III. Knelman F. H.), Food in Canada, 1955, **15**, № 11, 28, 30, 32; № 12, 34; 1956, **16**, № 1, 16, 18 (англ.)

Кратко рассмотрены отдельные виды тары, применяемые в пищевой пром-сти, и приведена характеристика алюминиевой фольги и пластмассовых пленок, употребляемых для упаковки пищевых продуктов. М. Гарденин

3127. **Пластмассы в пищевой промышленности.** **Шнейдер** (Tworzywa sztuczne w przemyśle spożywczym. Schneider Edward), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 2, 63—67 (польск.)

Кратко рассмотрены свойства польских пластмасс (полихлорвинила, бакелита и др.), применяемых в пищевой пром-сти. З. Фабинский

3128. **Пригодность мягких тюбиков из поливинилхлорида для хранения пищевых продуктов.** **Сетгофер** (Vhodnost u nás vyrobených měkčených folií (tub) z polyvinylchloridu (PVC) na uchovávání potravinářských výrobků (zkrácený výtah). Sethofer Vlad), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 4, 179—183 (чеш.)

Проведено исследование микрофлоры мягких тюбиков из поливинилхлорида, вырабатываемых в Чехословакии, а также их составных частей (умягчители и стабилизаторы). В результате исследования выявилась целесообразность микробиологич. контроля тюбиков, применяемых в пищевой промышленности. Е. Шнайдер

3129 К. **Технология переработки плодов и овощей. Учебник для отделений плодоводства и овощеводства сельскохозяйственных школ.** **Кац** (Technológia ovocia a zeleniny. Učebný text pre PTŠ, odb. záhradnícky a ovocinarsko-zeleninarsks. Kac Vaclav, Bratislava, Slov. vyd. pôdohosp. lit., 1955, 305, (1) s) (словац.)

3130 К. **Транспортирование охлажденной и замороженной говядины.** **Ло, Вир-Джонс** (Shipment of chilled beef 1952. Law N. H., Vere-Jones N. W. N. Z. Dept Scient. and Industr. Res. Bull., 1955, № 118, pp. 7—79) (англ.)

3131 К. **Консервирование холодом пищевых продуктов животного происхождения.** **Дрегер** (Die Kältekonservierung unserer tierischen Lebensmittel. Dräger Hans. Leipzig, Fachduchverl., 1955, 272 S., 25. D) (нем.)

3132 К. **Технология мяса и мясных продуктов. Том II** (Technologie masného průmyslu. 2. díl. Praha, Min. potravinářskeho prům., 1955, **521** 6 s., il.) (чеш.)

3133 К. **Руководство по производству кисломолочного сыра. Изд. 2-е перераб.** **Кречмер** (Handbuch für die Sauermilchkäserei. 2. neubearb. Aufl. Kretschmer Kurt., Heidenreichstein, Kretschmer, 1956, VII, 279 S., 72.— Sch.) (нем.)

3134 К. **Ежегодник по молочной промышленности. 1955. Том 2. Торговля** (Annuaire de l'industrie laitière 1955, 30, T. 2, Négoce, Paris, Ed. Sully, 1955, 458, (16) p.) (франц.)

3135 К. **Справочник по предприятиям, выпускающим замороженные плоды, овощи, рыбу, мясо, птицу, концентраты и готовые блюда.**— (Directory of frozen food processors of fruits, vegetables, seafoods, meats, moultry, concentrátes and prepared foods.— 1954. (V8), 768 pp., N. V. Quick frozen foods. E. W., Williams publications, inc., 1954, $ 3) (англ.)

3136 К. **Переработка плодов, ягод и овощей в домашних условиях.** **Мордкович М. С., Блинов Л. Ф.** М., Сельхозгиз, 1956, 136 стр., илл., 1 р. 75 к.

3137 К. **Технология пищевых концентратов.** **Рейнхерч, Сверчинский** (Technologia koncentratów spożywczych. Reinhercs Aleksander, Świerczynski Antoni. Warszawa, Wydawn. Prze m. Lekkiego i Spożywcz., 1956, **307**, 1 nlb. s., il., 24.90 zł.) (польск.)

3138 К. **Основные процессы химической и пищевой промышленности. Примеры расчетов. 1 том.** **Хике** (Základní operace chemického a potravinařského průmyslu. Příklady výpočtu. 1. díl. Hieke Vilibald. Praha, SNTL, 1955, 118 s., il., 7,30 Kčs) (чеш.)

3139 К. **Ультразвук и пути его применения в пищевой промышленности.** **Гарлинская Е. И., Беззубов А. Д.** М., Пищепромиздат, 1955, 96 стр., илл., 2 р. 50 к.

3140 К. **Зерноведение [Учебник для вузов пищ. пром-сти]. Изд. 2-е, переработ. и доп.** **Козьмина Н. П.** М., Заготиздат, 1955, 282 стр., илл., 8 р. 60 к.

3141 К. **Макаронная промышленность.** **Бадалян Х. А.** М., Пищепромиздат, 1955, 100 стр., илл., 2 р. 60 к.

3142 Д. **Методы определения свежести некоторых пищевых субпродуктов.** **Корнилов Б. Е.** Автореф. дисс. канд. вет. н., Моск. вет. акад., М., 1956

3143 Д. **Исследования по получению ферментных препаратов инвертина и применению их в кондитерской промышленности.** **Бару А. З.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

3144 Д. **Применение полярографического метода анализа к исследованию некоторых химических показателей качества консервной продукции.** **Берх М. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1956

3145 П. **Способ придания маслянистости пищевым продуктам** (Oleaginous foodstuffs) [Anglo-Scottish Creameries Ltd]. Австрал. пат. 166320, 5.01.56

Процесс придания маслянистости пищевым продуктам включает введение в них незначительного кол-ва лактона алифатич. оксикарбоновой к-ты, имеющего лактонное кольцо из 4—6 атомов С. В. Гурни

3146 П. **Способ кондиционирования пшеницы перед помолом.** **Рейфенштюль** (Verfahren zum Vorbereiten von Weizen für die Vermahlung. Reifenstuel Gert). Пат. ФРГ 927428, 16.05.55 [Mühle, 1955, **92**, № 25, 337 (нем.)]

Перед помолом пшеницу подогревают в воде с т-рой $>80°$ 1—4 сек., затем сразу охлаждают в воде с т-рой $\sim 10°$ 1—5 сек. и после соответствующей сушки разма-

лывают. Краткое пребывание зерна в горячей воде не вызывает повышения т-ры внутри зерна и не оказывает влияния на хлебопекарные свойства пшеницы, но улучшает отделимость оболочек от эндосперма. Продолжительность такого кондиционирования не должна превышать 20 мин. с начала обогрева до размола. Б. Зибель

3147 П. Метод и продукт для обработки муки или теста. Йоргенсен (Method for the treatment of flour or doughs and agent for application thereby. Jorgensen Holger) [Aktieselskabet Dansk Gaerings-Industri]. Канад. пат. 514300, 5.07.55

Предлагается новый продукт, составленный из препарата мальтазы и дрожжей, с помощью которого можно временно понизить интенсивность брожения теста при изготовлении хлеба. А. Емельянов

3148 П. Отделение бактерий и микроскопических частиц от жидкостей и эмульсий. Лембке (Separation of bacteria and microscopic particles from viscous liquids and emulsions. Lembke A.). Англ. пат. 714065, 25.08.54

Для отделения бактерий и микроскопич. частиц от плодовых соков, пива и молока последние нагревают для понижения вязкости и центрифугируют в центрифуге, обеспечивающей ускорение силы тяжести ~28 000 *g*. Для подогревания жидкости или эмульсии можно применить быстродействующий подогреватель или ИК-лампу. Г. Новоселова

3149 П. Способ регулирования кислотности пищевых продуктов. Фир (Methods of standardizing the acidity of foods and food products. Fear Ernest D.). Канад. пат. 511948, 19.04.55

Для понижения кислотности пищевых продуктов из плодов к ним добавляют смесь минер. в-в молока, извлеченных из нейтрализованной сыворотки, и глюкозу. Состав смеси минер. в-в должен соответствовать их соотношению в молоке. Смесь добавляют к продукту в таком кол-ве, чтобы содержание минер. в-в в нем было выше, чем при введении в него молочных продуктов, и достаточно для снижения pH до 6,5. Г. Новоселова

3150 П. Витаминизированные плодовые консервы. Уцуми, Юаса, Танака, Эндо, Масахара (強化果實罐壜詰製品の製法. 内海勇，湯淺政治，田中信夫，遠藤昭，正原勳)] 田邊製薬株式會社. Табэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 8129, 10.11.55

Для повышение питательности плодовых консервов без ухудшения вкусовых качеств тиамин (витамин B_1) и (или) аминокислоты переводят в соли алкилсерной к-ты и добавляют в консервы. Могут быть использованы следующие соли, не имеющие вкуса и запаха: тиаминдилаурилсульфат, тиаминмонолаурилсульфат, тиаминдимиристилсульфат, тиаминдицетилсульфат, тиаминмоноцетилсульфат, тиаминдистеарилсульфат, глицинлаурилсульфат, глицинцетилсульфат, метионинмиристилсульфат, метионинцетилсульфат, лейцинстеарилсульфат. Одну или две соли, при необходимости вместе с витаминами C и B_2, добавляют в р-р сахара и полученным сиропом заливают плоды. Пример: 1 ч. тиаминдилаурилсульфата растворяют в 7 ч. полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата, разбавляют водой и, смешивая с заранее приготовленным 60%-ным р-ром сахара, готовят сироп. Хорошо промытые персики разрезают пополам, удаляют косточки и кожицу, укладывают в банку срезом вниз, заливают сиропом, закатывают банки и пастеризуют. В. Гужавин

3151 П. Обработанный пищевой продукт и способ его производства. Берт (Processed food and method of preparation. Burt Leland H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2728676, 27.12.55

Ломтики яблок выдерживают в вакууме, бланшируют в водн. р-ре сахара, содержащем 0,2—1 вес.% производного карбоксиалкилцеллюлозы, для сохранения плотности и натурального цвета ломтиков и хранят их в этом р-ре. Г. Новоселова

3152 П. Обработка молока. Уингер (Processing of milk. Winger L. T.). Англ. пат. 716052, 29.09.54

В молоко вводят 0,1—0,2% 35%-ной H_2O_2, выдерживают его 15—45 мин. при 4—60° и добавляют 0,22—1,1 *г* продажной порошкообразной каталазы на 1 *т* молока для разрушения H_2O_2. Гомогенизируют молоко под давл. 105—210 *ат* при 38—66°, разливают в жестянки или другую тару, закатывают и стерилизуют при т-ре > 100°. После гомогенизации (перед стерилизацией) молоко может быть охлаждено до 0,5—15°. После стерилизации молоко желательно охладить до 0—10°. Г. Новоселова

3153 П. Способ гомогенизации сливок для кофе и для взбивания, сгущенных сливок, смеси для мороженого и других молочных продуктов с высоким содержанием жира (Procédé pour l'homogénéisation de la créme pour le café créme du lait condensé des mélanges de creme glacèe, de la crème destinèe a la prèparation de créme fouettèe, et d'autres produits lactés riches en matieres grasses) [Soc. Bergedorfer Eisenwerk A.-G. Astra-Warke]. Франц. пат. 1069973, 15.07.54, [Lait, 1955, **35**, № 347, 449 (франц.)]

Во избежание слипания жировых шариков в комочки применяют 2-ступенчатую гомогенизацию с применением на первой ступени высокого давления, а на второй — пониженного на 10—20% по сравнению с первым этапом. В. Новикова

3154 П. Мягкий творожный концентрат. Фир (Soft curd concentrates. Fear Ernest D.). Канад. пат. 511945, 19.04.55

Патентуется способ произ-ва концентрата, содержащего сгущенную смесь цельного молока, сыворотки и минер. в-в, которые дополнительно вводят в смесь в том составе и соотношении, в каком они естественно присутствуют в молоке. Дозировка минер. в-в обеспечивает нейтр. р-цию концентрата. Г. Новоселова

3155 П. Состав для повышения содержания сухого вещества нежной консистенции в смеси для мороженого и мороженое, вырабатываемое из него. Фир (Composition for increasing the soft curd solids in ice cream mixes and ice cream produced thereby. Fear Ernest D.). Канад. пат. 511947, 19.04.55

Патентуется смесь, содержащая обезжиренную соевую муку; дополнительные минер. в-ва, соответствующие по составу и соотношению минер. составу натурального молока, в кол-ве, превышающем их содержание в молочном продукте; составные части сыворотки; декстрозу и закваску для повышения кислотности до желаемого предела. Н. Брио

3156 П. Метод изготовления солей, ускоряющих созревание сыров (Procédé de préparation d'un sel de murissement de fromage) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1070910, 19.08.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 449 (франц.)]

К молоку до или во время свертывания добавляют смесь солей, обладающих олигодинамич. действием. Можно одновременно добавлять $CaCl_2$, KNO_3 или закваски. В. Новикова

3157 П. Метод приготовления из молока пудинга, набухающего на холоду. Эткер (Mittel zur Herstellung eines kaltquellenden Puddings aus Milch. Oetker August). Швейц. пат. 303263, 1.02.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8761 (нем.)]

К молоку добавляют нейтр. и кислые пирофосфаты, затем сахар и ванилин. Охлажд. смесь перемешивают и выдерживают 2—3 часа. Добавляют многоосновные к-ты или соли этих к-т и желирующие в-ва, напр. муку из ядер стручков рожкового дерева, Na-альги-

нат, трагант, агар, растворимый крахмал, пектин, сычужный порошок. Е. Жданова

3158 П. Метод обработки замороженного мяса и рыбы. Рениш (Method of handling frozen meats and fish. Renish Gerald H.). Пат. США 2716608, 30.08.55

При подготовке предварительно замороженного мяса для жарения его в замороженном состоянии панируют на адсорбент для устранения потерь естественного сока при таянии и для уменьшения усушки. В. Гурни

3159 П. Способ изготовления оболочек для колбасы в форме колец из регенерированной целлюлозы. Парт (Verfahren zur Herstellung von Wursthüllen aus regenerierter Cellulose in Form von Kranzdärmen. Parth Bruno) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 932713, 8.09.55

Вискозный р-р выпрессовывают через кольцеобразное сопло в ванну для коагуляции; коагулированный шланг наматывают на три близко стоящих и расположенных в форме треугольника передаточных вальца и после прохождения через эти вальцы надувают до требуемого калибра воздухом или инертным газом. Затем шланг наматывают на барабан, осуществляющий бесконечную винтообразную намотку (так называемый канатный барабан), нижняя часть которого погружается в ванну с находящимся в ней регенерирующим составом. Сходящий с канатного барабана ренегерированный и стойко отформованный шланг обрабатывают соответствующим для гидратцеллюлозы образом в десульфураторах, моечных и пластифицирующих ваннах. Короткая (внутренняя) сторона кольцеобразного шланга соответствует длине поверхности скольжения аппаратуры. В. Гурни

3160 П. Химическая обработка крови животных. Уотсон (Chemische treatment of animal blood. Watson G. H. R.) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 716947, 20.10.54

Запатентован способ предотвращения коагуляции крови животных добавлением 0,2—1% соли Kurrol'á, представляющей метафосфат калия, получаемый нагреванием KH_2PO_4. Метафосфат калия может быть применен в комбинации с метафосфатом натрия и активаторами. В качестве активаторов соли Kurrol'á применяют NaCl, Na-пирофосфат, полифосфаты натрия. Соль Kurrol'á можно употреблять в комбинации с обычно применяемыми для предотвращения коагуляции ортофосфатами, тартратами и цитратами. Обработанная таким способом кровь, а также плазма, получаемая после центрифугирования обработанной крови, применяется в произ-ве колбас для улучшения распределения жира. Г. Новоселова

3161 П. Заменители яиц. Хили (Egg substitutes. Healy M. M.). Англ. пат. 716685, 13.10.54

Патентуется состав заменителя яиц, содержащего тапиоковую муку, смешанную с обезжиренным сухим молоком, сухим яичным белком и газообразующим средством, напр. смесью кислого виннокислого калия и $NaHCO_3$. Пример: 100 *кг* рисовой муки, 25 *кг* тапиоковой муки смешивают с 25 *кг* обезжиренного сухого молока, 10 *кг* сухого яичного белка, 3 *кг* кислого виннокислого калия, 1 *кг* $NaHCO_3$ и 0,5 *кг* желтого красителя. При приготовлении полуфабриката для кекса на каждый *кг* муки добавляют 9—18 *г* заменителя яиц. Г. Новоселова

3162 П. Сухой суррогат уксуса. Кмецак, Фаррелл (Dry imitation vinegar. Kmieciak Thaddeus C., Farrell Kenneth T.) [Diamond State Food Products, Inc.]. Канад. пат. 515473, 9.08.55

Патентуется состав сухой приправы, обладающей после регидратации характерным запахом уксуса. Приправа состоит из лед. CH_3COOH и яблочной эссенции, адсорбированной на водорастворимом субстрате, содержащем *dl*-яблочную к-ту и х. ч. лактозу. Примерный состав суррогата: 150—300 *г* *dl*-яблочной к-ты, 300—450 *г* х. ч. лактозы, 0,05 *г* жженого сахара, 90—120 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* яблочной эссенции, разведенной в 350 раз. Г. Новоселова

3163 П. Способ производства приправы. Бетс (Process for making condiment. Betts Arthur W.) [Smoked Foods Research Institute, Inc.]. Пат. США 2722482, 1.11.55

Требуемые компоненты продукта неполного сгорания растительного в-ва осаждают при помощи тока высокого напряжения на холодную поверхность, смазанную маслом, лишенным запаха, а затем их удаляют с этой поверхности и смешивают с обычными приправами для приготовления соуса. Г. Новоселова

3164 П. Жевательная резина. Джонсон, Скиллинг (Chewing gum. Johnson E. V., Skilling G. T. W.). Англ. пат. 711187, 23.06.54

Для изготовления жевательной резины высушенный, тонко размолотый табак (2—6 вес.%) вместе с пепсином (1,5—2 вес.%) и наполнителем, напр. кола в порошке (10—20 вес.%), вводят в основу из резины (70—80 вес.%). К смеси можно добавить подслащивающее в-во, напр. сахарин, а также покрыть ее твердым подслащивающим в-вом. Табак сушат 5 мин. при 150°. Г. Диккерт

3165 П. Метод и аппарат для обработки табака. Хельвар (Method of treating tobacco and apparatus therefor. Helvar Oy). Англ. пат. 706052, 24.03.54

Табак, помещенный в камеру или непрерывно движущийся на транспортере, шнеке или ином транспортирующем устройстве через трубу, подвергают в течение нескольких минут действию высокочастотного электрич. поля для повышения т-ры табака до 100° или несколько выше. Затем газообразные, парообразные или летучие продукты р-ции азотистых и других нежелательных в-в, входящих в состав табака, удаляются в процессе аэрации и охлаждения табака в конце обработки, напр. вместе с парами воды, содержащейся в табаке. Может быть сделана предварительная обработка табака паром и (или) приправами и (или) хим. реагентами. Исходная влажность табака 18—25%. Камера или труба должны быть изготовлены из непроводящих ток материалов, напр. фарфор, стекло или керамика. Камеру располагают между электродами одного генератора, при непрерывном движении табака можно использовать несколько высокочастотных генераторов. Г. Диккерт

3166 П. Процесс и аппарат для охлаждения пищевых продуктов и аналогичных веществ до заданной температуры. Барри (Process and apparatus for bringing foodstuff and like substances toa given temperature. Barris Pierre G. M.). Канад. пат. 509150, 18.01.55

Мелко распыленный рассол с т. зам. ~ —18° рассеивают быстро движущимся газом, имеющим очень низкую т-ру, и направляют на продукт, создавая на его поверхности слой, состоящий из микроскопич. шариков льда, адсорбировавших газ. Подтаивая, этот слой смерзается со следующим слоем льда и с пищевым продуктом, образуя сплошную воздухонепроницаемую оболочку, после чего продукт направляют на хранение при т-ре $<$ —18°, во время которого происходит охлаждение до требуемой конечной т-ры за счет теплообмена между продуктом и покрывающей его оболочкой. Г. Любовский

3167 П. Аппаратура и способ производства измельченных смесей и экстрактов, содержащих жизненнонеобходимые вещества. Шмидт (Apparatus and process for producing comminuted compositions and

extracts containing vital factors and the product thereof. Schmidt Walter L.). Канад. пат. 510287, 22.02.55

Сырье животного, рыбного или растительного происхождения, содержащее жизненные факторы (ЖФ), в том числе аминокислоты, в условиях, не допускающих окисления, подают с быстрым током газообразного р-рителя в камеру, понижая при этом давление в камере до образования вакуума $\sim$ 610—752 *мм* рт. ст. Из камеры жидкий р-ритель, смешанный с обрабатываемым сырьем, направляют через канал с постепенно уменьшающимся сечением, переходящим в постепенно возрастающее сечение. Миним. сечение канала значительно меньше, чем сечение камеры. При прохождении через канал смесь подвергают действию постепенно возрастающего и затем понижающегося давления. Растворимые ЖФ переходят в р-ритель, который отделяют от смеси. Процесс повторяют до полного извлечения из сырья всех ЖФ. Отгоняют р-ритель в условиях, не допускающих окисления, получая продукт, содержащий жизненные факторы. Г. Новоселова

См. также: Противоокислители 2765—2767. Молоко 169Бх, 952Бх. Влияние инсектицидов 1300, 1480, 1481. Болезни табака 521Бх. Прибор для отгона никотина 179Бх. Автоматич. опред. желатинирования 1341. Сточные воды 1854, 1855. Упаковочные материалы 2563, 2587.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

3168. Набухание коллагена и измененного коллагена. Кассел, Мак-Кенна (Swelling of collagen and modified collagen. Cassel J. M., McKenna E.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, 49, № 8, 553—574 (англ.)

Изучено набухание в водн. среде коллагена (гольевой порошок) и коллагена, подвергнутого ацетилированию, дезаминированию, этерификации и дублению синтанами, CH_2O, хиноном, глиоксалем, метилглиоксалем, Cr- и Zr-солями и таннидами квебрахо, каштана и гамбира. Степень набухания определялась весовым методом при pH от 1,8 до 12,0. Дубление CH_2O снижает набухание коллагена как в кислой, так и в щел. области. Остальные дубители снижают набухание в кислой среде, а в щел. они менее эффективны, чем CH_2O. Набухание коллагена в водн. среде зависит от т-ры, причем эта зависимость менее заметна в кислой (pH $\sim$ 2,0) и щел. (pH $\sim$ 11,5) областях. На основе полученных данных обсуждаются некоторые теоретич. вопросы дубления. О. Матвеева

3169. Тузлукование шкур за рубежом (обзор). Анфимов А., Мясная индустрия СССР, 1956, № 3, 63

3170. Проблемы подготовительных процессов в производстве кож растительного дубления. Гнамм (Problèmes du travail de rivière dans la fabrication du cuir de tannage vegétal. Gnamm Hellmut), Rev. techn. inds cuir, 1955, 47, № 12, 263—272 (франц.)

Обсуждаются подготовительные процессы кожевенного произ-ва и причины, вызывающие дефекты лицевого слоя в голье и готовом товаре. В частности, обсуждаются причины появления отдушистости в опойке, а также условия получения такого лицевого слоя в голье, чтобы отделку кож можно было осуществить лишь путем окраски их водн. р-рами красителей. И. Этингоф

3171. Подготовительные процессы при выделке хромового опойка. Циссель (Probleme der Wasserwerkstatt bei der Herstellung von Boxcalf. Zissel A.), Leder, 1955, 6, № 12, 289—295 (нем.)

Доклад и дискуссия по подготовительным процессам в произ-ве хромового опойка. Обсуждаются преимущества и недостатки разных методов золения: однованного, многованного и намазного с последующим золением. И. Этингоф

3172. Значение процесса отмоки в кожевенном производстве. Вентланд (La trempe est elle une opération importante? Wentland Stéphane Aug.), Rev. techn. inds cuir, 1955, 47, № 12, 272—274 (франц.)

При отмоке шкур имеется большая опасность их повреждения микроорганизмами. Для предохранения кож от разрушения в отмоке рекомендуется вводить в отмочную воду поверхностноактивные в-ва (для ускорения отмоки) и антисептики. Следует применять препараты, не оказывающие вредного влияния на шкуру. И. Этингоф

3173. Новые способы золения. Виднер, Колош (Újabb eljárások a meszezés területén. Wiedner László, Kolos Ferenc), Bör és cipötechn., 1956, 6, № 1, 1—4 (венг.)

Разработан способ золения с частичной регенерацией шерсти. После отмоки по обычной методике шкуры обрабатывают в течение часа при 28—33° 200% воды с добавкой 0,45—0,5% Na_2S (60%-ного); затем — 6% извести в течение 10 мин.; через 4 часа снимают шерсть, а шкуры подвергают дальнейшей обработке 130% воды, 0,8—1% Na_2S (60%-ного), 6% извести при 24—26° в течение 4 час.; после обтекания в течение ночи снимают остатки шерсти (не пригодные к дальнейшей обработке). Все обработки ведут при перемешивании. Полученная кожа имеет прочность на разрыв 2,5 *кГ/мм*², прочность лицевого слоя 2,4 *кГ/мм*², отмин 11 *линий/см*. Получается шерсть с длиной волокон 3,3 *мм* (при длине исходных волокон 3,8 *мм*) и прочностью на разрыв 42 *г* на волокно. В среднем из 1000 *кг* шкур получается 50 *кг* шерсти. Обработка по этому методу шкур молодняка (весом до 12 *кг*) не рекомендуется из-за трудности удаления шерсти. Г. Юдкович

3174. Избирательное поглощение лигносульфоновой кислоты и растительных таннидов гольевым порошком. Сэндзю (植物タンニンとリダニンスルフオン酸の皮粉による選擇吸着. 千手諒一), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 10, 749—754 (япон.; рез. англ.)

Методом колл. титрования исследовано избирательное поглощение лигносульфоновой к-ты (I) и растительных таннидов (T). I препятствует поглощению растительных T, особенно в случае T ионного характера. Если T связываются гольевым порошком неионными силами (напр., T *Acacia mollissima*), то избирательного поглощения I и T не происходит. Это указывает на то, что характер взаимодействия T *A. mollissima* и I с гольевым порошком различен. Р. Колчина

3175. Получение эффективной кислотности при растительном дублении. Хамфрис (How to obtain effective acidity in the vegatable tanning process. Humphreys G. H. W.), Leather and Shoes, 1954, 127, № 16, 24—25 (англ.)

Приведено сравнение американских и европейских методов дубления и даны практич. указания по получению оптимальной кислотности дубильных соков. О. Матвеева

3176. Производство кож комбинированного дубления. Боссе (Bemerkungen zur Herstellung kombiniert gegerbter Leder. Bosse R.), Leder, 1956, 7, № 3, 53—57 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При додубливании хромовой яловки растительными таннидами в готовой коже получаются дефекты, являющиеся результатом повышенной адстригентности

растительных таннидов к хромированной коже. На основе полупроизводственных опытов описываются мероприятия для устранения этих дефектов. Рекомендуется додубливание проводить синтанами (напр., таниган экстра специаль P1) или синтанами совместно с растительными таннидами, или наполнять хромовые кожи дициандиамидными смолами (напр., ретинган 6). Для каждого метода описываются необходимые изменения в других процессах производства. И. Этингоф

3177. **Применение мочевиноформальдегидных смол в кожевенной промышленности. Шамбар** (Note sur l'emploi des resines urée-formol dans l'industrie de la tannerie. Chambard P.), Bull. Assoc. franc. chimistes inds cuir, 1955, **17**, № 11, 199—205 (франц.)

Изложены кратко результаты работ по установлению оптимальных условий применения для дубления кож диметилольных производных мочевины: их кол-ва, влияния катализатора, т-ры, pH, предварительного хромирования голья. Полученные по разработанной методике кожи удовлетворительны по своим свойствам, кроме водостойкости, которая во многих случаях недостаточна. Для выяснения возможности додубливания кож растительного дубления мочевиноформальдегидными смолами изучены условия совместной конденсации различных растительных таннидов с мочевиной и формальдегидом. Установлено, что получение тройных конденсатов мочевина — формальдегид — таннид возможно как на холоду, так и при нагревании, если р-ция продолжается ~24 час. Кол-во необходимых реагентов зависит от вида растительных таннидов. Студнеобразные конденсаты были получены с таннидами сульфитированных экстрактов квебрахо и мимозы, а также с экстрактом эвкалипта. С таннидами каштана, дуба, миробалан получались порошкообразные конденсаты. На основе проведенных работ были получены кожи растительного дубления, в которых большая часть вымываемых переведена в нерастворимое состояние. Кожи получаются более полными, а весовой выход повышается. И. Этингоф

3178. **О синтетических жирующих материалах. Пензе** (Über synthetische Lederfettungsmittel. Pense W.), Leder, 1956, **7**, № 2, 29—33 (нем.)

Обзор новых синтетич. продуктов для жирования кожи. Обсуждаются преимущества применения в кожевенной пром-сти хлорированных и сульфохлорированных углеводородов и продуктов конденсации последних с соединениями, содержащими сульфо- или карбоксильные группы. Библ. 8 назв. И. Этингоф

3179. **Импрегнирование кож. Мартинелли, Коллер** (Aktuelle Probleme der Lederimprägnierung. Martinelli B., Koller P.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 4, 65—67 (нем.)

Обзор методов импрегнирования кож. Описывается импрегнирование комплексными соединениями хрома с жирными к-тами (фоботекс CR и квилон), а также силиконами. Отмечается, что эти методы уже внедрены в произ-во легких верхних и одежных кож. Новым направлением в импрегнировании кож является применение производных янтарной к-ты. Библ. 10 назв. И. Этингоф

3180. **Придание коже водостойкости. Армстронг** (Imparting water resistance to side leather. Armstrong T. J.), Leather World, 1956, **48**, № 6, 109, 111 (англ.)

Описываются свойства препарата квилон «Quilon» для импрегнирования кожи, представляющего собой комплексное соединение хрома. Пропитанная им кожа имеет значительно меньшую намокаемость, устойчива к действию пота и хим. соединений, обладает лучшей адгезией к отделочным материалам, причем расход последних при отделке уменьшается. Опытная носка обуви, пошитой с применением импрегнированной кожи, показала, что обувь лучше сохраняет первоначальную форму и внешний вид, имеет в союзке меньше морщин и трещин, меньше промокает и более удобна. И. Этингоф

3181. **Отчет о заседании Международной комиссии по анализу кож. Таландер** (Report on the meeting of the International commission for leather analysis. Telander Carl G.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1956, **51**, № 2, 45—46 (англ.)

Были приняты решения по следующим вопросам. Метод определения хрома окислением хлорной к-той в золе принят в качестве официального. При определении влаги, жира, водовымываемых принята т-ра сушки 101±1°. Для определения влаги в коже 2 *г* измельченного образца взвешивают в бюксе с диам. 50 *мм* и сушат 3 часа. Повторные взвешивания производят каждый час пока разница между двумя взвешиваниями не будет меньше 2 *мг*. Для определения жира были выбраны р-рители двух типов: 1) петр. эфир, гексан, 2) хлороформ, метиленхлорид. Высказаны возражения против применения хлорированных р-рителей, если в экстрагированной коже нужно затем определять pH. И. Этингоф

3182. **Диффузия водяных паров в кожу. Миттон** (The diffusion of water vapour in leather. Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, **39**, № 12, 385—400 (англ.)

Изучена диффузия водяных паров через кожу и в кожу в условиях установившегося потока, достигаемого созданием разности конц-ий паров по обе стороны образца, а также поддерживанием по одну сторону образца постоянной конц-ии паров при отсутствии прохождения их через кожу. Чтобы устранить влияние неодинаковой плотности кожи по слоям, опыты проводились на спрессованных измельченных кожевых волокнах различной плотности упаковки. Показано, что практически почти все кол-во паров проходит не через плотный материал кожи, а через воздушные пространства между волокнами. Так, в подошвенной коже через эти пространства проходит не менее 97% водяных паров, а в верхней коже — не менее 99%. Диффузия водяных паров через кожу определяется размерами образца, его пористостью, коэфф. диффузии через свободный воздух и извитостью капилляров кожи. Фактор извитости для кожи равен 0,47. И. Этингоф

3183. **Сравнительное испытание переплетных кож в газовой камере и при длительном выдерживании в обычных атмосферных условиях. Биб, Фрей, Ханниган** (A comparison of gas chamber tests of bookbinding leather witz a long time atmospheric exposure. Beebe C. W., Frey R. W., Hannigan M. V.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1956, **51**, № 1, 20—31 (англ.)

Из кож различных методов дубления были изготовлены переплеты. Переплетенные книги хранились в течение 12—19 лет на воздухе. Часть переплетов была завернута в восковую бумагу и хранилась в лаборатории. Одновременно опытные кожи были обработаны SO_2 в газовой камере в течение 12 недель. В начале опыта и после окончания наблюдения кожи были подвергнуты хим. и физ.-мех. испытаниям. Установлено, что содержание растворимых белковых в-в в кожах растительно-минер. дубления не является достаточным критерием для суждения о степени разрушения их. Результаты испытаний кож, выдержанных в течение 12—19 лет в обычных атмосферных условиях, подтверждают выводы, сделанные на основе предварительных испытаний этих кож в газовой камере. Пероксидная проба непригодна для оценки долговечности растительно-алюминиевых и хром-растительных кож. И. Этингоф

3184. **Предохранение кожи от разрушения микроорганизмами.** Д а л ь (Prevention of microbiological deterioration of leather. D a h l S v e r r e), J. Amer. Leather Chemists'Assoc., 1956, **51**, № 3, 103—118 (англ.)

Обсуждается влияние микроорганизмов и меры предупреждения их развития в процессах кожевенного произ-ва (консервирование сырья, отмока, золение и обезволашивание, мягчение, пикелевание, дубление), а также в готовой коже и изделиях из нее. При отмоке вводят гипохлорит натрия или соли слабых оснований. Для предупреждения появления солевых пятен применяют кремнефтористый натрий. При хранении пикелеванных шкур, рекомендуется добавлять в пикель небольшие кол-ва органич. к-т или их солей. В дубильные сока добавляют *n*-нитрофенол (I). Для предупреждения плесневения кож в них вводят вместе с жирами I в кол-ве 0,3% от веса кожи. Кожаную обувь погружают на 10 мин. в жировую эмульсию, содержащую 0,8% I. Обработку повторяют в процессе эксплуатации обуви, так как I постепенно вымывается из кожи. Были испытаны другие фунгициды. Из них более эффективными, чем I, оказались *о*-хлор-*n*-нитрофенол и 4-тиоцианфенол. И. Этингоф

3185. **Изучение роста плесени на хромовых кожах и изменение их физико-механических свойств под действием плесени.** **М и т т о н, Т е р н е р** (A study of mould growth on chrome-tanned leather and the associated changes in physical properties. M i t t o n R. G., T u r n e r J. N.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 11, 343—353 (англ.)

Изучалось влияние на развитие плесеней на хромовых кожах добавки *n*-нитрофенола, кол-ва и вида вводимого жира, pH водн. вытяжки из кожи, т-ры, относительной влажности воздуха и продолжительности хранения. *n*-Нитрофенол вводился в кол-ве до 0,05%, жира вводили до 20% (рыбьего жира или смеси 90% рыбьего жира и 10% копытного масла). В другой серии опытов кожи обезжиривали экстрагированием, а затем в них вводили 10% минер. масла или вышеуказанной смеси; pH водн. вытяжки был 4,4 или 5,9. Хранение образцов проводили при относительной влажности 87 и 100% и т-ре 24 и 30°. Продолжительность хранения была в одной серии опытов 3, 6, 9 месяцев, а в другой — 12 месяцев. Изучали скорость роста плесеней, их виды, кол-во и размеры спор. Кроме того, определяли изменение механич. свойств кож (предела прочности при растяжении, удлинения при разрыве, сжатия и модуля упругости по изгибу). Рост плесени на хромовых кожах меньше, чем на кожах растительного дубления. Вид вводимого жира и pH водн. вытяжки не оказывают влияния на рост плесени. В первый период развивается плесень вида *Aspergillus niger*, но через 2 месяца начинают преобладать плесени вида *Penicillia*. Рост плесени при хранения в атмосфере с относительной влажностью воздуха 87% менее интенсивен, чем при 100% относительной влажности. На некоторых кожах появлялись желтые пятна, образовавшиеся в результате взаимодействия между *n*-нитрофенолом и щелочью, образуемой в результате жизнедеятельности плесеней. Чтобы избежать появления таких пятен *n*-нитрофенол следует вводить в кол-вах, гарантирующих полное прекращение жизнедеятельности плесеней. На кожах, жированных минер. маслом, была обнаружена плесень вида *Penicillium islandicum* Sopp., образующая красные пятна. Механич. свойства кож под действием плесени изменяются мало, причем эти изменения объясняют не изменением самих волокон кожи, а окислением жиров. И. Этингоф

3186. **Природа соединения таннидов с гольевым порошком. Определение «числа поглощения гольевым порошком».** **Б а р а т** (Nature of hide powder — tan compound and determination of hide powder number (H. P. N.). B a r a t S. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 5, Sec. B., 362—367 (англ.)

Изучено влияние природы дубителя, pH и конц-ии дубильного р-ра, микроструктуры белка шкуры и агрегации молекул таннидов (Т) на процесс взаимодействия Т с коллагеном. Для опытов были взяты гольевой порошок и Т мимозы. Микроструктура белка и агрегация молекул Т значительно влияют на процесс дубления. Показано, что кол-во Т, осажденных желатиной, больше, чем кол-во Т, поглощенных гольевым порошком при тех же условиях. Обсуждается важность «числа поглощения гольевым порошком» для определения дубящих свойств Т. О. Матвеева

3187. **Влияние условий снятия коры с лиственницы, можжевельника и черемухи американской на содержание в ней дубящих веществ.** **Ж у р а к о в с к и й, В и с н е в с к и й** (Wpływ okresu pozyskiwania kory modrzewiowej, daglezjowej i czeremchy amerikańskiej na ilość garbników. Ż u r a k o w s k i M i e c z y s ł a w, W i ś n i e w s k i W o j c i e c h), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 2, Biul. Inst. przemysłu skórzanego, 1—3 (польск.)

Ввиду сокращения на территории Польши еловых лесов были исследованы условия, при которых кора, снятая с можжевельника (I), лиственницы (II) и черемухи американской (III), содержит наибольшее кол-во дубящих в-в. Показано, что кора I и II является ценным сырьем для произ-ва дубителей и мало отличается от коры ели. Кору I следует снимать с молодых деревьев (до 40 лет) в весенне-летний и зимний периоды; с деревьев старых — в любой период года. Кору II старше 40 лет надо снимать только весной и летом, а моложе 30 лет — в любое время года. Кора III представляет меньшую ценность по содержанию дубящих в-в; снимать ее надо только летом. К. Зарембо

3188. **Анализ дубильных материалов. Модификация метода определения таннидов.** **Б о м, К е м п, С а л ь в е с е н** (Tannin analysis method problems and modifications. B a u m M a r t i n, C a m p R. C., S a l v e s e n J. R i c h t e r), J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1954, **49**, № 4, 281—285 (англ.)

Метод A. L. C. A. дает воспроизводимые результаты только для растительных таннидов (Т), но не для лигносульфоновых дубителей (ЛСД). Предложена модификация метода, заключающаяся в замене операции взбалтывания перемешиванием в мешалке Уоринга в течение 5 мин. Этот метод дает лучшие результаты при анализе ЛСД и сульфитированных растительных дубителей. ЛСД, сульфитированные Т и, в меньшей степени, несульфитированные Т вытесняют сульфатные группы из хромовых комплексов хромированного гольевого порошка. Поэтому р-р после обездубливания (для определения нетаннидов) содержит большее кол-во этих групп, чем исходный. Это приводит к пониженным показателям для содержания Т. О. Матвеева

3189. **Применение гидротропных веществ в производстве клея и желатины.** **А л е к с а н д р е с к у, З ю с с е р** (Aplicarea substanţelor hidrotropactive la fabricarea cleiului şi a gelatinei. A l e x a n d r e s c u G., S ü s z e r A.), Rev. chim., 1956, **7**, № 6, 360—367 (рум.; рез. русс., нем.)

Описано применение гидротропных в-в в произ-ве животного клея. Использование этих в-в дает возможность исключить процесс мацерации. Это значительно сокращает производственный цикл и дает высокий выход продукции хорошего качества. О. Матвеева

3190. **Производство казеина в Канаде.**— (A Canadian chapter in the story of casein.—), Canad. Chem. Process, 1955, **39**, № 2, 29—30, 32, 34, 36 (англ.)

Приведен обзор по вопросам произ-ва, метода изготовления и основных областей применения кислотного

казеина, вырабатываемого промышленностью Канады.
Л. Карунина

3191. Проект норм DIN 53358, февраль 1956, на методы испытания искусственной кожи. Определение веса покрытия на единицу поверхности в тканевых искусственных кожах (Prüfung von Kunstleder. Bestimmung des Flächengewichtes der Beschichtung von Gewebekunstleder. Normen-Entwurf, Februar 1956, DIN 53358), Kunststoffe, 1956, 46, № 4, 159—160 (нем.)

3192 Д. Характеристика полуфабриката и кожи из свиных шкур на Кутаисском кожзаводе и мероприятия по улучшению их качества и сортности. Джанашия Г. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1956

3193 П. Способ дубления и применяемая при этом дубильная ванна. Паке (Gerbverfahren und gerbbad zu dessen Durchführung. Paquet Maxime) [Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares]. Пат. ФРГ 931125, 1.08.55

Для дубления применяют водорастворимые циркониевые соли сильных к-т (сульфат, хлорид или нитрат), а также практически нерастворимый гель кремневой к-ты, адсорбирующий соли циркония. В дубильную ванну, содержащую цирконий в виде сульфатов или оксихлоридов, добавляют другую соль к-ты, образующей соль циркония, напр., NaCl или Na_2SO_4. Обработка производится 0,5—4 часа при pH 0,5—2, при конц-ии циркониевой соли 10—70 *г/л* (предпочтительно 25 *г/л*). Пример: для дубления 1 *кг* мягченного голья овчины с pH ~2 применяют ванну, содержащую: воды 2 *л*, NaCl 200 *г*, основного сульфата циркония (щелочность 40 и содержание ZrO_2 30%) 166 *г*, геля кремневой к-ты 20 *г*. Голье обрабатывают 3 часа, затем нейтрализуют добавкой $NaHCO_3$ до pH 2,5—2,8, вращают еще 30 мин., снова нейтрализуют $NaHCO_3$ до pH 4—4,5 и промывают; при этом кремневая к-та легко удаляется. Остальную обработку ведут по обычной методике. Получают белую, плотную кожу с хорошим лицевым слоем. М. Л.

3194 П. Метод дубления меховых шкурок и кож (Procédé de tannage de fourrures et de peaux) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1075712, 19.10.54 [Rev. techn. inds cuir, 1956, 48, № 2, 47 (франц.)]

В меховые шкурки или голье вводят водн. р-ры синтетич. смол, содержащих солевые группы, образующиеся из основных групп и к-т, причем эти смолы в коже могут быть переведены в нерастворимое состояние. Указанные смолы можно применять до или после обработки кож обычными растительными, минер. или синтетич. дубителями, а также совместно с жирующими материалами, напр. водорастворимыми солями высокомолекулярных алкилсульфатов, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, сульфированными жирами, высокомолекулярными алкил- или алкилбензолсульфохлоридами, а также продуктами присоединения окиси этилена и высокомолекулярных алкил- или алкилбензолсульфамидов. И. Этингоф

3195 П. Метод получения дубителя (Procédé de production de matières tannantes) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Франц. пат. 1077983, 15.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 997 (франц.)]

Получают продукт конденсации моно- или дисульфоновых к-т ароматич. углеводородов, имеющих не менее 2 конденсированных колец, алифатич. альдегидов, напр., формальдегида или продуктов, способных его выделять, и *о*-хлорфенолов. В сульфоновые к-ты при т-ре выше их точки плавления одновременно вводят *о*-хлорфенол и альдегид. И. Этингоф

См. также: Исслед. коллагенов 1104. Изучение механизма растительного дубления 578. Природные дубители 1088; 166Бх. Сточные воды мехового произ-ва 1788. Исследование желатины 622, 623, 1172, 1303. Исследование неволокнистых белков и аминокислот 40Бх, 54Бх, 58Бх, 71Бх, 97Бх, 115Бх, 200Бх, 218Бх.

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

3196 П. Способ получения электроизолирующего поверхностного слоя на электрическом проводнике. Бергве (Sätt att framställa elektriskt isolerande ytskikt på elektriskt ledande kropper. Bergve E.) [Allmänna Svenska Elektriska AB.]. Швед. пат. 150931, 2.08.55

Проводник покрывают не менее чем одним слоем сульфитного щелока и термически обрабатывают этот проводник (с нанесенным слоем) при т-ре значительно более высокой, чем это необходимо для сушки слоя. К. Герцфельд

3197 П. Способ обработки металла. Кристнер (Metal working method. Christner Robert M.). Пат. США 2717221, 6.09.55

В процессе волочения нержавеющей стали на ней создают покрытие путем погружения ее в водн. суспензию продуктов р-ции $FeSO_4 + CaO$, взятых в стехиометрич. кол-вах. Суспензию высушивают, причем Fe, входящее в состав покрытия, окисляется в контакте с воздухом до 3-валентного. Л. Херсонская

3198 П. Метод увеличения эмиссионной способности тантала. Дуайр (Method of increasing emissivity of tantalum. Dwyer Robert J.) [Lane-Wells Co.]. Пат. США 2720488, 11.10.55

Термоэмиссионную способность Та увеличивают путем анодной обработки поверхности в 2,5 н. NaOH. Разность потенциалов между поверхностью металла и р-ром поддерживают до образования первичного окрашенного покрытия, обладающего высоким сопротивлением. Затем ток увеличивают до возникновения на погруженной части металла непрерывного «ползучего» электроискрового разряда. При увеличении или при уменьшении силы тока напряжение на электродах поддерживают постоянным. Таким образом обрабатывают всю погруженную часть поверхности. В результате ее термоэмиссионная способность значительно возрастает, а окраска изменяется до тусклосерого или лилово-серого цвета. Л. Херсонская

3199 П. Изоляция и способ ее изготовления. Шёнлауб (Insulation and process of making. Schoenlaub Robert A.) [Basic Refractories, Inc.]. Канад. пат. 509652, 1.02.55

Из суспензии обожженного материала типа доломита пропусканием CO_2 при комнатной т-ре осаждают Са в виде карбоната. Т-ру суспензии снижают и вновь пропускают CO_2. Образующийся при этом лансфордит отделяют от $CaCO_3$ и нагревают в присутствии влаги. При перемешивании кристаллич. структура разрушается и в-во превращается в схватывающуюся аморфную, желатинообразную массу, которую формуют и сушат. Может перерабатываться лансфордит, содержащий часть $CaCO_3$ или даже весь $CaCO_3$. Получаемые таким путем образцы не обладают кристаллич. структурой. Л. Херсонская

3200 П. Метод обработки германиевых точечных выпрямителей. Бартон, Шервуд (Method of treating a germanium junction rectifier. Barton E. Loy, Sherwood Ralph L.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2714566, 2.08.55

Обработка пластинки полупроводникового Ge с одним типом проводимости с целью ввести слой с противоположным типом проводимости заключается в электролитич. травлении поверхности этой пластинки в водн. р-ре $\leqslant 0,005\%$ электролита (не содержащего примесей типа N и P) с последующим промыванием этой поверхности. После этого на нее помещают выбранную примесь, придающую Ge проводимость обратного типа, и нагревают до тех пор, пока эта примесь не продиффундирует в пластинку Ge через протравленную поверхность. В. Шацкий

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

3201. Об электрохимической коррозии.— (Aspects of galvanic corrosion.—), S. Afric. Mining and Engng J., 1955, **66**, № 3248, 417, 419, 421 (англ.)

Сообщается ряд фактов из истории электричества и учения об электрохим. коррозии (ЭК) металлов. Дается определение понятия ЭК. Приводится таблица технич. металлов и сплавов, аналогичная ряду напряжений, позволяющая предсказать направленность и интенсивность ЭК при контакте двух металлов. Рекомендуется ряд правил, соблюдение которых ведет к устранению или к уменьшению ЭК. Е. Мизгирева

3202. Коррозионные изыскания и борьба с коррозией. Диринг (Pointers on basic corrosion control. Deering Robert G.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 47, 159—161 (англ.)

Обзор прочитанного курса лекций по коррозионным изысканиям для борьбы с подземной коррозией. Рассмотрены вопросы подготовки труб под покрытие, нанесения грунтового и основного слоя покрытия, а также способы проведения измерений потенциалов, сопротивления почвы и пр. И. Левин

3203. Коррозия: воздействие на материалы и конструкции. Хенке (Corrosion: how it affects materials selection and design. Henke Russel W.), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 5, 119—134 (англ.)

Обзор. Отмечена недопустимость контактирования в металлич. конструкциях катодных участков, имеющих большую поверхность, с малыми металлич. поверхностями, являющимися анодами. Указывается на значительную роль при электрохим. коррозии состояния поверхности металла (наличие загрязнений, неровностей, нарушение окраски и т. п.), структуры и строения металла. Приведены данные о недостаточной стойкости железных сплавов в р-рах азотнокислых солей, в H_2S, HCN и др. В присутствии хлоридов ферритные сплавы меньше корродируют, чем аустенитные. Эрозия усиливается с увеличением в жидкой среде твердых нерастворимых частиц. Приводятся рекомендации по выбору наиболее рациональных конструкций узлов и деталей аппаратов, подверженных воздействию агрессивных сред. Даны таблицы коррозионной стойкости различных материалов. Я. Шварцштейн

3204. Гальваническая коррозия алюминия. Перлстейн (Galvanic corrosion of aluminum. Pearlstein Fred), Metal. Finish., 1956, **54**, № 4, 52—57 (англ.)

Приводятся результаты коррозионных испытаний Al в контакте с различными металлами при обрызгивании соляным р-ром. Указывается, что контакт Al с Cu чрезвычайно ускоряет коррозию Al. В случае применения анодированного Al в месте соединения Al и Cu имеет место точечная коррозия. При оголенном Al коррозия распространяется на большой поверхности и не имеет конц. характера. Оголенный Al сильно корродирует при контакте со сталью, Ti и Ni. Sn при контакте не оказывает на Al корродирующего действия и само не корродирует. Cd является анодом по отношению к 24S Al и сильно корродирует. В. Лукинская

3205. Кинетика окисления кремнистого железа в атмосфере воздуха при высокой температуре. Ипатьев В. В., Орлова Г. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 811—818

Изучено влияние малых добавок Si 1,43% к Fe на скорость окисления полученного сплава в атмосфере воздуха при 700, 800, 920 и 1000°. Установлено, что процесс окисления протекает по параболич. закону. Период установившегося процесса окисления отличается более низким значением константы скорости окисления по сравнению с начальным периодом. Продолжительность начального периода уменьшается с повышением т-ры. Температурная зависимость скорости окисления кремнистого Fe при установлении процесса выражается ур-нием $\lg K = -50\,700/2,3\ RT + 9,40$. Добавка к Fe 1,43% Si приводит к сильному снижению скорости окисления. Уменьшению скорости окисления во время процесса соответствует уменьшение толщины вюститного и файялитового слоев в окалине. И. Левин

3206. Дискуссия по статье: Бризе «Сушка крупных металлических деталей без образования пятен». Арнольд (Erfahrungsaustausch zum vorstehenden Aufsatz. Arnold Alfred), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 1, 8—10 (нем.)

См. РЖХим, 1954, 40706.

3207. Причины, вызывающие водородную коррозию. Кинг (What causes hydrogen attack? King Gordon R.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 155—159 (англ.)

Атомарный водород, образующийся при взаимодействии стали с водяным паром и H_2S, а также при конверсии углеводородов и других процессах переработки нефти, диффундирует в сталь и накапливается в местах инородных включений, слоистости металла и др., превращаясь в H_2 или другие газы, не способные к указанной диффузии, вызывает образование вздутий, а также трещин: при низких т-рах — транскристаллитных, а при высоких — межкристаллитных. Кроме того, при этом происходит местное обезуглероживание и снижение прочности металла. Содержание в нефти некоторых в-в (в основном цианиды), снижающих защитные свойства пленки FeS, образующейся при взаимодействии стали с H_2S, ускоряет диффузию водорода в металл. Тормозящее действие оказывают соединения полисульфида аммония. Это в-во, а также Na_2CrO_4, Na_2SO_4, различные фосфаты, ацетаты и др. связывают атомарный водород. Описаны различные виды водородной коррозии: невскрытые и треснувшие вздутия, «червеобразные» канавки, трещины и т. д. Перечислены методы ремонта пораженных данной коррозией конструкций. А. Мамет

3208. Коррозия при трении болтового соединения, находящегося длительное время в условиях работы на усталость. Филд (Fretting corrosion on a screwed joint under prolonged fatigue loading. Field J. E.), Engineer, 1955, **200**, № 5196, 301—302 (англ.)

Трение боковой поверхности нарезки болта в условиях переменной нагрузки в связи с непостоянством контакта с нарезкой гайки не оказывает вредного влияния на усталостную прочность болта. Если точка максим. напряжения находится не на поверхности, подвергающейся трению, то трещина, образующаяся в болте при нагружении его за предел усталости, берет свое начало также не на этой поверхности. И. Левин

3209. **Коррозия в системе горячего водоснабжения. Щербаков К. М.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 6, 14—16

Описана интенсивная язвенная коррозия труб и водоподогревателей в системе горячего водоснабжения типографии «Красное Знамя». Через 1,5—2 года эксплуатации все трубопроводы системы потребовали замены вследствие их повреждения (сквозные отверстия) или заполнения внутреннего сечения труб бугристой ржавчиной. Стенки емкостных водоподогревателей толщиной 11 *мм* пришли в полную негодность через 3 года эксплуатации. В отличие от указанных труб, смонтированных в 1950—1951 гг., трубопровод, эксплуатируемый с 1936—1937 гг., не подвергся коррозии. Аналогичные явления установлены на ряде других предприятий и жилых домов. Во всех случаях коррозия особенно интенсивно развивалась в новых системах, а в старых почти не проявлялась. Это объясняется образованием на поверхности старых труб плотной защитной пленки при длительной эксплуатации на слабоагрессивной воде. В открытых системах разрушение металла имеет сравнительно равномерный характер, а в закрытых — язвенный. Описанные явления объясняются тем, что со второй половины 1952 г. в некоторых районах Москвы состав водопроводной воды резко изменился в результате переключения на воду Северной станции (вместо Рублевской). Вода этой станции содержит большое кол-во свободной CO_2 и имеет низкую щелочность (pH 6,4—6,8), а поэтому, в отличие от воды Рублевской станции, не может создавать на поверхности металла защитную окисно-меловую пленку. Автор предлагает ввести на водопроводных станциях известкование воды с целью снижения ее агрессивных свойств и создания в трубопроводах защитной карбонатной пленки. А. Мамет

3210. **Опыт работы с насосами для жидкого горючего и различных коррозионноагрессивных жидкостей. Маршалл** (Specialized experience in handling and control of fuels and corrosive liquids. Marshall John T.), Jet Propuls., 1955, 25, № 9, part 2, 17-S (англ.)

Применяемый в реактивных двигателях насос может перекачивать большое число агрессивных в коррозионном отношении жидкостей, а также жидкостей с очень низкой вязкостью. Если перекачивается коррозионноактивное в-во, то в качестве смазки можно применять полимеры трифторхлорвинила. В ряде коррозионных сред материалом для поршневых колец может служить тефлон. Насос был использован для углеводородных топлив, окиси этилена, $TiCl_4$, H_2O_2 (90%) и др. И. Левин

3211. **Изучение коррозии деталей турбин. Пеннелл** (Research tackles turbine corrosion. Pennell F. H.), Marine Engng and Log, 1956, 61, № 4, 108—109 (англ.)

Рассмотрены 3 вида повреждений металла турбинных деталей: коррозионные, эрозионные и разрушения в результате комбинированного действия коррозии и механич. износа. Указаны пути устранения этих повреждений: отвод конденсирующейся влаги из нижней части корпуса турбины, улучшение механич. свойств материала (спец. термообработка 12%-ной Cr-стали, повышающая ее твердость и динамич. вязкость), припаивание к лопаткам (серебряным припоем) пластинок из высоколегированного твердого материала, применение высоколегированных сплавов на основе Co + + Cr и Ni с B, в частности наплавление этих материалов в порошкообразном виде. А. Мамет

3212. **Коррозионные повреждения аппаратов для нагрева воды отходящими газами. Шер** (Korrosionsschäden an abgasbeheizten Warmwasserbereitern. Schaer W.), Tech. Überwachung, 1956, 51, № 5, 110—111 (нем.)

При нагревании в подогревателях полностью умягченной натрий-катионированной воды наблюдается сильная язвенная коррозия металла, так как эта вода содержит кислород и свободную CO_2 и не способна создавать на поверхности металла защитную карбонатную пленку. Для предотвращения этого явления рекомендуется очистить от ржавчины стенки водоподогревателя, а затем ~ 6 недель работать на жесткой, неумягченной воде для наращивания такой защитной пленки. В дальнейшем периодически (в зависимости от состава воды), напр. 1 раз в год, вновь питать водоподогреватель жесткой водой в течение 4—6 недель. На это время в паровой котел необходимо вводить тринатрийфосфат или другой антинакипин. При работе на неумягченной, но агрессивной воде с малой жесткостью рекомендуется дозировка полифосфатов. А. Мамет

3213. **Исследование коррозионного разрушения задних углов топки паровоза. Веллер В. А.,** Техн. информация. Центр. науч.-испыт. лабор. трансп. машиностр., 1955, № 6 (31), 1—40

Широко распространенные местные коррозионные повреждения задних углов топки паровоза в зоне контакта с верхней кромкой топочной рамы, имеющие место в ряде ж.-д. депо, применяющих питательную воду, которая имеет повышенную агрессивность, являются, по мнению автора, результатом электрохим. коррозии. Испытания образцов при постоянном и переменном погружении показывают, что разность электродных потенциалов возникает вследствие разрушения защитной пленки на участке конц-ии напряжений, которые возникают главным образом за счет тепловых деформаций топки. Большая поверхность катода (металл с неповрежденной пленкой) при малой поверхности анода (место повреждения пленки) обусловливает высокую интенсивность местной коррозии. Наличие остаточных напряжений (наклепа) усиливает коррозию топочной стали только при наличии участков с поврежденной защитной пленкой. Применение Cd-протекторов при надлежащем уходе за ними позволяет предотвратить коррозию металла в углах топки. Эффективность протекторов вследствие невысокой электропроводности котловой воды ограничена (7—8 *мм*). А. Мамет

3214. **Строгий контроль влажности предотвращает коррозию металла при хранении в процессе производства.—** (Smart control of humidity licks metal corrosion during in process storage.—), Power, 1955, 99, № 5, 110—111 (англ.)

Указывается, что во избежание коррозии стальных изделий при хранении влажность складского помещения не должна превышать 40%. Приводится описание осушительной установки, оборудованной фреоновыми компрессорами. Контроль влажности автоматич. Избыточное давление, создаваемое указанной установкой, препятствует также проникновению в складское помещение паров к-т из производственных помещений. В. Лукинская

3215. **Об усиленном действии цинка на железо в области температур, близких к 500°. Хорстман** (Der verstärkte Angriff des Zinks auf Eisen im Temperaturgebiet um 500°. Horstmann Dietrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, 25, № 5/6, 215—219 (нем.)

На основе коррозионных исследований и металлографич. изучения строения переходного слоя на границе Fe/Zn рассмотрены причины интенсивной коррозии (К) Fe расплавами Zn в области т-р, близких к 500°. Кинетику и механизм этого процесса автор объясняет, исходя из возможностей р-ции δ_1-кристаллы + расплав $\rightleftarrows$ ζ-кристаллы (1) с равновесной т-рой 530°. Процесс 1 при т-ре $\leqslant 480°$ вследствие большого различия в содержании Fe в δ_1- и ζ-фазах и сильного переохлаждения происходит быстро и притом возможен в самих δ_1-кристаллах. Внешняя, обращенная к Zn часть переходного слоя состоит из плотно упакованных кристаллов ζ-фазы. Механизм замедленной К Fe в этих условиях является диффузионным — ее скорость лимитируется переходом Fe-атомов через Г-слой, а кинетику характеризует параболич. закон (РЖХим, 1954, 42464). В области т-р 495—515° ζ-кристаллы, как полагает автор, образуются только в жидкой фазе. Они не могут поэтому создать плотного защитного слоя, и К Fe вследствие неустойчивости δ_1-кристаллов по отношению к жидкой фазе происходит с большой скоростью по линейному закону. В интеграле т-р 320—530° К быстро уменьшается одновременно с изменением кинетич. ур-ния. Последнее, как и в области т-р $< 480°$, является параболич. Автор предполагает, что роль защитного слоя при этих т-рах играют уже δ_1-кристаллы: скорость их растворения вследствие незначительной разницы в содержании Fe по сравнению с ζ-кристаллами становится весьма малой, а при т-ре $> 530°$ δ_1-фаза вообще является термодинамически более устойчивой. К Fe в результате этого снова будет происходить по диффузионному механизму, несмотря на отсутствие ζ-фазы, и ее скорость постепенно возрастает при увеличении т-ры. В выводах отмечено, что примеси Sb или Cd к Fe или Zn, затрудняющие образование ζ-фазы, увеличивают опасность коррозионного воздействия на Fe расплавов Zn. А. Шаталов

3216. **Электролитическое травление в малоактивных электролитах. Россошинский А. А.,** Зав. лаборатория, 1956, 22, № 5, 616

Для одновременного металлографич. исследования двух свариваемых металлов, имеющих резко различный хим. состав, рекомендуется электрохим. травление малоактивными электролитами (водн. р-ры уксуснокислых солей или хромовой к-ты). Анодом служит образец, катодом — пластина нержавеющей стали. При электрохим. травлении в первую очередь выявляется структура аустенитных и Cu-сплавов. См. также РЖХим, 1954, 27859. В. Лукинская

3217. **Новые достижения в области вакуум-металлизации. Сейтер** (Vacuum metalizing a new development. Seiter J. Gordon), Plating, 1956, 43, № 4, 484—489 (англ.)

Описан процесс металлизации под вакуумом и техника нанесения лаковых завершающих покрытий или покрытий из синтетич. смол. Указываются области применения металлизированных под вакуумом изделий и условия получения лакового покрытия, имитирующего по внешнему виду Cu, Au, бронзу, латунь и др. В. Лукинская

3218. **Фосфатирование. Састри** (Phosphating. Sastry D. S.), Chem. Age India, 1956, 7, № 2, 33—36 (англ.)

Указывается, что фосфатирование (Ф) поверхности металла перед окрашиванием улучшает адгезию, предотвращает доступ влаги к поверхности металла и препятствует электрохим. коррозии. Ф при процессах волочения и вытягивания (проволока, трубы) снижает трение, что сохраняет оборудование и ускоряет процесс, Ф не ухудшает основных свойств металла. В статье дается описание процесса Ф и последующего хромирования перед окрашиванием и контроль этих процессов, а также разбирается механизм образования фосфатного слоя, состоящего из нерастворимых вторичных и третичных фосфатов, на поверхности металла в результате р-ции Fe с первичными фосфатами применяемого р-ра. В. Лукинская

3219. **Применение эмалирования для защиты материалов в авиации. Мидоль** (L'émaillage utilisé comme protection des matériaux pour l'aviation. Midol Paul), Corros. et anti-corros., 1956, 4, № 2, 60—66 (франц.)

Покрытие нержавеющих сталей огнестойкими эмалями представляет интерес для авиационной пром-сти, так как оно увеличивает срок службы авиационных деталей. В связи с малой теплопроводностью эмалей т-ра эксплуатации защищаемых ими изделий может быть снижена на 50—80°. Эмали противостоят действию $PbBr_2$, V_2O_5, SO_2, SO_3, а также смеси $CO + CO_2$. Приводится общее описание метода приготовления эмалей, подготовки поверхности металла под покрытие, способа нанесения эмали, сушки и обжига эмалированных деталей, а также основных методов контроля качества покрытия. И. Левин

3220. **Футеровка чугунных кубов. Кузнецов Н. Д.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 27

Описан опыт футеровки на Сявском лесохим. комбинате чугунных кубов кислотоупорными плитками и монолитным кислотоупорным бетоном. Отмечается ненадежность футеровки бетоном вследствие температурного растрескивания. Футеровка кубов силикатными плитками оказалась эффективной. Приводится расход материала на 1 $м^2$ при футеровке тем и другим способами. В. Лукинская

3221. **Коррозия бетонных сооружений в пищевой промышленности и борьба с ней. Флирский** (Korozja urządzeń betonowych w przemyśle spożywczym oraz środki jej zwalczania. Flirski Władysław), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 6, 239—242 (польск.)

Обзор способов защиты от коррозии бетона в средах некоторых органич. к-т, углеводов, пива, жиров и масел. Библ. 21 назв. В. Левинсон

3222. **Опыт гуммирования аппаратов сложной конфигурации. Иванов А. И.,** Мед. пром-сть СССР, 1956, № 1, 16—19

Предложен новый метод гуммирования деталей и аппаратов сложной конфигурации с плохо подготовленной поверхностью путем многослойного покрытия последней р-ром отходов сырой каландрированной резины в бензине. Поверхность металла протравливают и очищают до металлич. блеска, промывают бензином «калоша» и сушат, после чего наносят 3 слоя резинового клея № 2572 с выдержкой при 20—25° до полного высыхания каждого слоя. Отходы сырой резины № 1751 или № 1976 измельчают и растворяют в бензине «калоша» (1 : 1,35 по весу), после чего наносят полученный р-р на подготовленную поверхность металла малярной кистью в 12—15 слоев, с промежуточной сушкой каждого слоя в течение 30—40 мин. При нанесении р-ра пульверизатором весовое отношение резины и бензина составляет 1 : 2; р-р фильтруют через металлич. сетку. После гуммирования поверхность металла сушат при 25—30° в течение суток, а затем обрабатывают обычным способом в вулканизационном котле. Указанным способом гуммировано большое кол-во роторов вентиляторов, вентиляционных воздуховодов и другой аппаратуры и деталей. Испытания этой аппаратуры дали положительные результаты. Способ позволяет экономить резину и повышает производительность труда. А. Мамет

3223. **Подготовка металла и применение связующих веществ. Абби** (Preparation of metal and applica-

tion of adhesive. Abbey William F.), Rubber World, 1956, **134**, № 1, 87—88 (англ.)

Соединение металла с резиной осуществляется при помощи галоидопроизводных в-в, различными полимеризованными смолами и в процессе вулканизации. Приведены методы хим., механич. и электрохим. подготовки различных металлов для соединения их с резиной, даны рецептуры травильных р-ров и методы нанесения на поверхность металла связующего. Применение цементных покрытий спец. состава в соединении со связующей грунтовкой улучшает адгезию и препятствует окислению и загрязнению основного металла. В. Лукинская

3224. Защита металлических конструкций от коррозии. Колон (Protection anticorrosive des constructions métalliques. Colomb P.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 9, 195—196 (франц.)

Подводные конструкции гидроэлектростанций защищают красками на основе полихлорвиниловых смол и хлорированного каучука, стойких в воде, в агрессивных средах и обладающих хорошей адгезией и термопластичностью. Наиболее пригодны полихлорвиниловые смолы с мол. в. 15—30 тыс., поливинилацетат (как 10—15% добавка к поливинилхлориду) и перхлорвиниловые смолы. Водо-, свето- и термостойкость у производных хлорированного каучука выше. В особо агрессивных условиях краски наносят на слой Zn, полученный методом распыления или горячим способом. Напорные трубопроводы на воздухе и в обычной воде покрывают 4 слоями битумной краски, в агрессивной среде битумные или полихлорвиниловые краски наносят на слой Zn. Забетонированные трубопроводы покрыты предварительно слоем цемента с K_2CrO_4, уложенные в земле покрывают слоем горячего битума, армированного стеклянной сеткой. Шлюзы, щиты, перемычки, нижние части мостов защищают Zn-слоем и поверх битумными красками или красками на основе хлорированного каучука. Детали, подвергающиеся временным атмосферным воздействиям, покрывают масляными красками на грунтовке преимущественно из Pb_3O_4. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 24455. Т. Шалаева

3225. Проблемы коррозии. Уотсон (Solving the corrosion problem. Watson W. T.), Text. Bull., 1955, 81, № 1, 88—90 (англ.)

На текстильных ф-ках с применением кондиционированного воздуха рекомендуется покрытие оборудования черной краской Rubalt RA с целью защиты его от коррозии. Краска изготовляется на основе хлорированного натурального каучука (Parlon) и битумов. Краска дает неокисляемое кислотостойкое и щелочестойкое покрытие. В. Лукинская

3226. Новые данные в области защиты поверхности легких металлов. Фулон (Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet des Oberflächenschutzes von Leichtmetallen. Foulon A.), Metall, 1956, **10**, № 5-6, 226—227 (нем.)

Рассматриваются вопросы защиты легких металлов от коррозии покрытиями на органич. основе. Краски на основе виниловых смол стойки против р-рителей, кипящей воды, водяного пара, к-т; краски на основе хлоркаучука стойки в щелочах и к-тах. Покрытия на основе алкидных смол атмосферостойки, битуминозные краски обеспечивают хорошую защиту от к-т. Для жаростойких защитных покрытий (т-ра 200—260°) применяются краски на основе силиконовых алкидных смол. Покрытия на основе фурановых и эпоксидных смол обладают хорошей сцепляемостью. Эбонит чувствителен к ударам и к действию окислителей и р-рителей; полихлорвиниловые покрытия нестабильны в среде некоторых р-рителей, напр. хлоропроизводных и кетонов. Я. Лапин

3227. Изучение гексаметафосфата натрия как замедлителя коррозии при нагнетании воды в пласт. Негреев В. Ф., Ольшванг Д. Е., Балаян А. М., Карапетов К. А., Мигицкая Н. З., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1955, № 2, 393—413

Для предотвращения загрязнения воды нагнетательных скважин продуктами коррозии применен $(NaPO_3)_6$ (I), испытание эффективности которого проведено на спец. циркуляционной установке, состоящей из стального змеевика, резервуара для воды и центробежного насоса с электродвигателем. Скорость движения воды составляла от 0,6 до 1,0 *м/сек*. Эффективность I оценивалась по степени загрязнения воды окислами железа за определенное время циркуляции ее в системе. В каспийской воде под действием этого замедлителя коррозии (ЗК) пассивация наступает постепенно, по мере насыщения стальной поверхности фосфатами; продолжительность этого насыщения зависит от конц-ии I и скорости движения воды. При достаточном насыщении поверхности стали фосфатами коррозия ее в этой воде резко замедляется даже при содержании в ней всего 0,2—0,3 *г/м³* указанного ЗК. В начале обработки конц-ия I в воде, прокачиваемой по стальному водоводу, должна составлять 10—15 *мг/л*, а потом ее следует уменьшить с таким расчетом, чтобы у фильтра скважины она была $\leqslant$ 0,2—0,3 *мг/л*. Результаты лабор. испытаний проверены путем добавки этого ЗК в нагнетаемую воду на Сураханском и Карачухурском месторождениях (смесь морской и щел. пластовой вод и морская вода). Наблюдалось значительное снижение содержания Fe в нагнетаемой воде через 2—2,5 месяца со дня подачи I. На Сураханском месторождении за 4 месяца содержание Fe в воде на глубине 2660 *м* снизилось с 605 до 10 *мг/л*. На Карачухурском месторождении, где испытания продолжались 8 месяцев, содержание Fe в воде у устья скважин снизилось по трем скважинам с 2,8—17,5, 0,6—16,0 и 3,0—26,0 до 0,03—1,03, 0,01—0,46 и 0,23—0,62 *мг/л* соответственно. А. Мамет

3228. Влияние и механизм действия замедлителей травления. Адати, (酸洗抑制剤の効果とその試験法. 足立彰), 金属. Киндзоку, Metals, 1953, 23, № 10, 785—787 (япон.)

3229. Катодная защита подземных трубопроводов. Спенсер (Cathodic protection of buried pipelines. Spencer K. A.), Brit. Construct. Engr, 1956, 7, № 1, 18—19 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 14025.

3230. Измерительные приборы для коррозионных исследований. Мердисон (Corrosion testing equipment. Murdison A. R.), Canad. Gas J., 1956, 49, № 4, 28—30 (англ.)

Рассматриваются приборы и методы, наиболее часто применяющиеся при исследовании подземной коррозии (измерение потенциала металла по отношению к земле, применение медносульфатного полуэлемента, высокоомного вольтметра, потенциометра и потенциометра-вольтметра, измерение силы тока и омич. сопротивления почвы). И. Левин

3231. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. I. Влажная атмосферная коррозия железа. Бродский А. И., Фоменко А. С., Абрамова Т. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 676—684

Изучен механизм влажной атмосферной коррозии железа при помощи тяжелого изотопа O_2. Результаты коррозионных испытаний в тяжелокислородной воде (с 3% $MgCl_2$) в атмосфере обыкновенного O_2 и в обыкновенной воде (с 3% $MgCl_2$) в присутствии тяжелого O_2. Изменения изотопного состава воды и окислов при коррозии железа в 3%-ном р-ре $MgCl_2$ в присутствии

O_2 подтверждают электрохим. характер коррозии с кислородной деполяризацией. Приведена методика коррозионных испытаний и методы определения O^{18} в воде, газообразном O_2 и продуктах коррозии.
В. Лукинская

3232. Электрохимическое исследование коррозионной стойкости оловянных покрытий. Шолти, Кишш, Виг (Ónbevonatok korrózióállóságának elektrokémiai vizsgálata. Solti Mihály, Kiss László, Vigh Antal), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 4, 130—135 (венг.; рез. англ.)

Описан новый электрографич. метод определения пористости двух видов Sn-покрытий с применением фотобумаги, обработанной закрепителем. Опыты по поляризации показали, что в р-рах, содержащих NaCl и CH_3COOH, эти покрытия подвержены электрохим. коррозии. На основании поляризационных кривых и кривых потенциал — время были сделаны выводы о различии между исследованными типами покрытий в отношении скоростей коррозии и факторов, определяющих эти скорости (диффузия кислорода, замедляющее действие продуктов коррозии и действие 2-валентных ионов Sn в качестве замедлителей коррозии).
И. Левин

3233. Метод химико-аналитического контроля дозировки гексаметафосфата натрия. Балаян А. М., Исраелова Г. С., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1955, № 2, 432—436

Для точного контроля за правильностью дозировки $(NaPO_3)_6$ в нефтяные скважины применено фотоколориметрич. определение его конц-ии в пробах пластовых вод, взятых на выкиде скважины. При этом пользовались колориметром «ФЭК-М» и градуировочной кривой, построенной с помощью р-ров KH_2PO_4, приготовленных на пластовой воде. Содержание $(NaPO_3)_6$ в пробе воды определялось по разности конц-ии иона $PO_4^{'''}$ до и после гидролиза соли по восстановленному (синему) кремнемолибденовому комплексу. Способ успешно применен на практике.
А. Мамет

3234 К. Защита кабелей междугородней связи от коррозии. Михайлов, Акуленок, Марченко. Перев. с русс. (Ochrona międzymiastowych kabli telekomunikacyjnych przed korozją. Michajlov M. I., Akulenok N. N., Marčenko A. F. Tłum. z ros. Warszawa, Wydawn. Komunik., 1956, 131, 1 nlb. s., il., 9.10 zl) (польск.)

3235 Д. Исследование коррозионной агрессивности картерных масел и ее влияние на износ подшипников тракторных дизельных двигателей. Шигина Р. К. Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. ин-та механиз. и электрифик. с. х., М. 1956

3236 П. Состав защитного покрытия. Шпильман-Цуппингер, Пьетробони (Coating composition. Spillmann-Zuppinger J., Pietroboni S.). Австрал. пат. 166556, 2.02.56

Патентуется способ изготовления однородной смеси (состоящей из целлюлозы, эмульсии пластич. массы, портландцемента и извести), могущей служить в качестве защитного покрытия.
И. Левин

3237 П. Защитные покрытия для железа или стали, главным образом оборудования очистительных установок (Protective covering for iron or steel especially for use in gas purification plants) [Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.]. Англ. пат. 730193, 18.05.55

Способ предохранения поверхности железа и стали от коррозии газами или парами на очистительных установках коксовых газов состоит в нанесении тонкого слоя водно-цементной пасты или непосредственно на металл, или на металл с предварительно нанесенным на него защитным слоем. После высушивания и затвердевания цемент образует прочно пристающее защитное покрытие в присутствии указанных газов или паров. Этот процесс применим, напр., для предохранения газоочистительных установок, подвергающихся воздействию H_2S, CN или паров C_6H_6, CS_2 или нефти. Очистка поверхности от ржавчины может быть осуществлена опескоструиванием, после чего на поверхность набрызгивается водн. цементная паста и мелкий песок до образования слоя толщиной 0,5—3 *мм*. Инструкция 301,440 (Class 55 (ii)).
В. Лукинская

3238 П. Покрытие поверхности железных и стальных изделий. Кайя （鉄および鋼の表面處理法．海谷秀雄）. Япон. пат. 711, 6.02.56

Патентуется способ нанесения на стальные и железные изделия покрытий из сплавов Al-Ti и Al-Ti-Si с предварительной обработкой поверхности расплавленными флюсами. Изделие обрабатывается слабым р-ром NaOH и слабым р-ром H_2SO_4 или HCl (к-та) и после этого погружается в расплавленный флюс, состоящий из $ZnCl_2$, NaCl, LiCl, в соотношении 2 : 1 : 0,5. После обработки флюсом изделие погружается в расплав Al-Ti или Al-Ti-Si, которые покрывают поверхность слоем определенной толщины. Для получения качеств. покрытия необходимо, чтобы наносимый слой флюса был тонким и ровным, а изделие перед погружением в Al-сплав было бы в флюсе нагрето до 600—650°. Благодаря флюсу предупреждается соприкосновение поверхности изделия с кислородом перед погружением его в Al-сплав. Длительность пребывания изделия в расплавленном флюсе $\sim$ 1 мин. Ввиду высокой стоимости LiCl его кол-во во флюсе должно быть сведено до минимума, но он необходим для получения ровной и блестящей поверхности. Al-сплав нагревается до 680—750°, но при покрытии толстых изделий или изделий из высокоуглеродистой стали т-ра должна быть повышена до 850—900°. Длительность нахождения изделия в Al-сплаве — 30 сек., для получения толстого слоя покрытия она может быть доведена до 5 мин. Нанесенный слой сплава обладает высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью. Ввиду хрупкости покрытия наносить толстый слой не рекомендуется. Добавкой к Al 0,2—2,0% Ti регулируется толщина слоя сплава, образующегося на поверхности изделия в результате взаимной диффузии Fe и Al и обеспечивается равномерностью покрытия. При покрытии железного или стального изделия только одним Al предел прочности покрытия на разрыв понижается на 10% и на растяжение на 17%. С добавлением к Al указанных кол-в Ti эта прочность не понижается. В случае добавления к Al-Ti-сплаву 2—4% Si толщина покрытия уменьшается еще больше, что позволяет получить тонкий слой, который имеет большое значение для тонкого железного листа. Толщина наносимого слоя сплава достигает 0,01—0,02 *мм*.
Н. Криницин

3239 П. Состав для пайки, лужения и цинкования. Ронер (Soldering, tinning or zinc coating agent. Rohner E.). Англ. пат. 733816, 20.07.55

Состав для пайки, лужения и цинкования состоит из металла, создающего покрытие (частицы металла должны проходить через сито с отверстиями 0,5—1 *мм*), и флюса, состоящего из хлоридов Sn, NH_4, Zn и Li. Состав может применяться в форме порошка, пасты или палочек. Он рекомендуется для нанесения на Al, хромистую сталь, серый чугун, а также на металл с Cr-покрытием. Примерный состав (в вес. ч.): металлич. гранул 34, NH_4Cl 30, $SnCl_2$ 15, $ZnCl_2$ 15, LiCl 5 и стеарина в виде порошка (для состава в виде порошка или палочек) или петролатума (для состава в виде пасты) 6.
И. Левин

3240 П. Основные соли фенола, замедляющие коррозию серебра в смазках, содержащих тиофосфаты.

Лоу (Basic phenates to inhibit silver corrosion thiophosphate-containing lubricating oils. Lowe Warren) [California Research Corp.]. Пат. США 2713557, 19.07.55

Патентуются смазки, стойкие к окислению и не вызывающие коррозии Ag. Такие смазки состоят из масла соответствующей вязкости, с добавками антиоксидантов (Ba- и Zn-солей смешанных эфиров дитиофосфорной к-ты), которые могут вызвать коррозию, и основных Ca и Ba сернистых солей фенола и его производных, препятствующих коррозии Ag в этих условиях. Описаны способы получения указанных солей, а также приготовление смесей разного состава. Г. Райцын

См. также: Теоретич. вопр. 518, 531. Защита от коррозии 2642, 2645, 2651.

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

3241. **От периодических методов к непрерывным. Виттенбергер** (Vom absatzweisen zum kontinuierlichen Verfahren. Wittenberger Walter), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 5, 189—194 (нем.)

Обсуждаются преимущества непрерывных хим. процессов перед периодич. В качестве примера неорганич. произ-в рассматривается процесс обжига пирита, а органич. произ-в — процесс получения мыла. Рассматривается вопрос о зависимости продолжительности пребывания реагентов в соединенных каскадом реакторах от числа последних. В. Коган

3242. **Исследования в области процессов и аппаратов. Осберг** (Chemical engineering research. Osberg G. L.), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 4, 96, 98, 100 (англ.)

Кратко сообщается о процессах, связанных с использованием псевдоожиженного слоя: 1) коксование тяжелых фракций нефти; 2) хлорирование кремния с целью получения гексахлорида и других высших хлоридов Si; 3) каталитич. окисление этилена в окись этилена в присутствии серебряного катализатора. Указывается также, что метод псевдоожижения находит применение при сушке зерна, получении чистой серы из пирита и т. д. Б. Сумм

3243. **Лабораторный стенд больших размеров.**— (Laboratory bench—giant size.—), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 178—182 (англ.)

Описывается устройство крупной лаборатории, построенной в США и предназначенной для исследования в полупромышленных масштабах процессов хим. технологии. Лаборатория оснащена реакторами и вспомогательной аппаратурой, стеклянными абсорбционными и ректификационными колоннами различных конструкций диам. 150 *мм*, снабженными разнообразными регулирующими и контрольно-измерительными приборами. Особенностью устройства лаборатории является то, что реакторы смонтированы на подвижных площадках. Это позволяет при помощи небольшого числа аппаратов изменять схемы технологич. процессов без переделки и демонтажа вспомогательных устройств. В. Коган

3244. **Псевдоожижение в химической технологии.**— (Hantering av pulver i kemiska processer.—), Tekn. tidskr., 1956, **86**, № 19, 437—444 (швед.)

Описаны схемы процессов с применением псевдоожиженного слоя (гиперреформинг, гиперсорбция, коксование нефтяных остатков, сухая перегонка битуминозных сланцев), а также аппаратура и контрольно-измерительные приборы для проведения этих процессов. К. Герцфельд

3245. **Псевдоожижение и его применение. Шах** (Fluidization and its applications. Shah V. D.), Bombay Technologist, 1955—1956, **6**, March, 65—69 (англ.)

Обзорная статья с изложением основ и областей применения псевдоожижения. Библ. 7 назв. С. Забродский

3246. **О применении гипотезы подобия и теории размерностей при изучении равномерного турбулентного потока. Кудрявцев П. П.**, Тр. Новосибир. инж.-строит. ин-та, 1955, **5**, 3—58

Произведен критич. анализ существующих методов применения гипотезы подобия (включая полуэмпирич. теории Прандтля и Кармана) к расчету равномерного потока и вскрыты противоречия, присущие этим методам. Путем сопоставления результатов, полученных с помощью рассмотренных методов, с опытами и выводами из теории размерностей показано, что лишь применение теории размерностей дает надежные данные, достаточные для приближенного решения задачи о распределении скоростей как с учетом, так и без учета влияния вязкости. В. Реутский

3247. **Моделирование процесса аккумуляции газа в магистральном газопроводе. Темпель Ф. Г.**, Газ. пром-сть, 1956, № 7, 32—36

Условиями подобия являются $St = idem$, $M^2 \zeta x/D = idem$, $Re_M = Re\,(a_D/a_G)\,k_\mu$, где $St = D^2gxP/(c^2Gt) = x/(wt)$ — критерий Струхаля; $M = w/c$ — критерий Маха — Маевского; D — диаметр трубопровода; x — координата по оси трубопровода; P — давление; $c = \sqrt{gRT}$ — скорость звука в данном газе; G — весовой расход газа; t — время; w — скорость движения; Re_M — критерий Рейнольдса для модели, Re — то же для объекта; a_D — масштабный множитель для диаметров, a_G — масштабный множитель для расходов; $k_\mu = \mu/\mu_M$ (здесь μ_M — вязкость газа в модели, μ — то же в объекте); ξ — коэф. гидравлич. сопротивления. З. Хаимский

3248. **Уравнение движения вязко-пластичной жидкости в сферических координатах. Касимов А. Ф.**, Тр. Азерб. политехн. ин-та, 1956, № 2, 111—114 (рез. азерб.)

3249. **Уравнение энергии для вязких жидкостей. Тур** (The energy equation for viscous flow. Toor H. L.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 922—926 (англ.)

Путем математич. анализа показано, что нельзя рассматривать реальные жидкости, протекающие по трубопроводам, как несжимаемые, если выделение тепла в них за счет трения достаточно велико. При этом необходимо учитывать коэфф. термич. расширения, так как для многих жидкостей он достаточно велик. В. Реутский

3250. **Обобщение экспериментальных данных по барботажу пара через жидкость. Стерман Л. С.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1519—1524

Путем критериальной обработки эксперим. данных различных авторов по барботажу пара через жидкость, охватывающих давл. 1,0—190 *ата*, широкий интервал нагрузок и диаметры колонн от 52 до 300 *мм*, получено ур-ние, позволяющее определять величину объемного паросодержания φ (часть сечения, занимаемого в парожидкостном потоке паром) как функцию трех определяющих критериев подобия. Ур-ние показывает удовлетворительное согласие с опытными данными. В. Реутский

3251. **Течение жидкостей сквозь слой сферических частиц. Пек, Уоткинс** (The flow of fluids through beds of spherical particles. Peck G. C. A., Watkins S. B.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 374, 122—127 (англ.)

Исследовался процесс течения воды сквозь слой стеклянных шариков (СШ) диам. 7 и 3,4 *мм* при скоростях, близких к состоянию псевдоожижения. Опыты проводились в стеклянной колонне диам. 75 *мм*, высотой 1,5 *м* со сменными латунными сетчатыми тарелками. Скорость подачи воды регулировалась игольчатым клапаном и изменялась в пределах (0,03—0,57)·10^{-3} *$м^3$/сек*. Во время опытов измерялись расход, давление и т-ра воды, высота слоя и потеря давления в слое. Наблюдалось, что в момент начала псевдоожижения весь слой СШ или часть его (в зависимости от начальной высоты слоя) приходит во вращательное движение. Во время опыта ось вращения слоя непрерывно произвольно перемещалась по или против часовой стрелки. При малой высоте слоя его поверхность вследствие вращения наклонялась под некоторым углом к оси колонны. Уменьшение подачи воды приводило к возвращению слоя в исходное положение, при котором его поверхность была перпендикулярна к оси колонны. Во всех опытах измеренная потеря давления оказывалась меньше теоретич. При этом расхождение возрастало с увеличением диаметра СШ и уменьшалось с увеличением начальной высоты слоя. Б. Сумм

3252. **Процесс сепарации пыли в сепараторе жалюзного типа. Смит, Голья** (The mechanism of separation in the louver-type dust separator. Smith J. L., Jr, Goglia M. J.), Trans ASME, 1956, **78**, № 2, 389—399 (англ.)

Изучался процесс сепарации пылевидных частиц в жалюзном сепараторе, в котором часть потока воздуха освобождается от пыли, проходя через жалюзи, наклоненные в направлении, противоположном направлению потока поступающего воздуха, а другая часть воздуха, не изменяющая направления движения, увлекает отсепарированные частицы. Оптимальным режимом работы сепаратора является такой, при котором скорость потока воздуха, не проходящего через жалюзи, в пределах сепаратора остается постоянной. Испытания жалюзи различных конструкций показали, что наилучшие результаты обеспечивают жалюзи из пластин с задними кромками шириной 11 *мм*, отогнутыми под углом 45°, при шаге между пластинами 51 *мм* и ширине щели, образованной соседними пластинами, 6 *мм*. Результаты опытов показывают, что с увеличением относительного кол-ва воздуха, не проходящего через жалюзи, до 6% доля отсепарированных частиц резко возрастает, достигая 96%, а при дальнейшем возрастании этого кол-ва увеличивается медленно. Степень сепарации мало изменяется с изменением конц-ии пыли в пределах 0,5—50 *г/кг* воздуха и практически не зависит от скорости воздуха в сепараторе при изменении последней в пределах 4,3—12,8 *м/сек*. При малых скоростях воздуха сопротивление сепаратора может быть < 12 *мм* вод. ст. Найдено, что сепаратор успешно работает при размере частиц <10 μ. В. Коган

3253. **Повышение производительности электрофильтров С-140. Кулешов П. Я.**, Кокс и химия, 1956, № 4, 45—49

Разработана новая конструкция распределительной решетки (РР), имеющая большое (32%) одинаковое живое сечение по всей поверхности с кольцевым зазором по периферии. Сопротивление РР невелико. Установка РР в промышленном электрофильтре увеличивает вдвое производительность электрофильтра без снижения степени очистки газа. Такое увеличение производительности снижает капитальные затраты при сооружении новых установок на 40%. Указывается на необходимость удаления верхней РР, которая не влияет на распределение потока по сечению электрофильтра. Г. Фонарева

3254. **Электрическая очистка газа. Юнсен** (Electrisk gassrensing. Johnsen Bjarne Karth), Tekn. ukebl., 1956, **103**, № 20, 455—462 (норв.)

Изложены физ. основы процесса и описано применение электрофильтров в целлюлозной, цементной, сернокислотной и металлургич. пром-стях. К. Герцфельд

3255. **Свободное осаждение твердых сферических частиц в жидкой среде. Еркова Л. Н., Смирнов Н. И.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 733—738

Выведено критериальное ур-ние, описывающее свободное осаждение индивидуальных частиц, и доказана его тождественность с ур-ниями Стокса, Аллена и Ньютона — Риттингера. Установлена графич. зависимость между миним. отношением диаметра колонны к диаметру частицы и критерием Рейнольдса, при котором стенка колонны начинает оказывать влияние на скорость осаждения. З. Хаимский

3256. **Фильтрация. Миллер** (Filtration. Miller S. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, part II, № 3, 520—526 (англ.)

Ежегодный обзор за 1955 г. Библ. 161 назв. Ю. Дытнерский

3257. **Фильтрация, фильтры и фильтрующие среды. IV, V, VI, VII. Рефсон** (Filtration, filters and filter-media. IV, V, VI, VII. Refson B. H.), Chem. Prod., 1956, **19**, № 3, 116—118; № 4, 155—156; № 6, 237—240; № 8, 326—329, 334 (англ.)

IV. Даны сведения об изготовлении и некоторых свойствах фильтрующих сред из спекшихся порошков металлов, пластмасс и стекла.

V. Приведены краткие сведения о применении диатомита в качестве вспомогательного в-ва в процессе фильтрации.

VI. Дана общая характеристика и описаны некоторые виды фильтров, в частности патронный фильтр.

VII. Помещены краткие сведения об условиях и стоимости эксплуатации различных фильтров. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 45680. Ю. Дытнерский

3258. **Фильтрация пыли при высокой температуре. Ферст, Грехэм, Батлер, Уолуэрт, Уоррен** (High temperature dust filtration. First Melvin W., Graham J. Berrie, Butler Gurdon M., Walworth Claire B., Warren Roy P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 696—702 (англ.)

Изучалась фильтрация газов, содержащих тонкодисперсную пыль радиоактивных в-в, при т-ре >760°. В качестве фильтрующего материала применялась минер. вата, стойкая при длительном воздействии т-ры до 1100°. Большинство опытов проведено при скорости газового потока 1,8 *м/сек* с применением волокна со средним диам. 4,8 и 20 μ. Испытание проводилось в канале из нержавеющей стали размером 150×150 *мм*. Улавливалась также пыль полидисперсной технич.

CuO, средний размер частиц которой был равен 8,5 μ. Установлено, что сопротивление фильтра возрастает с повышением т-ры, а эффективность пылеулавливания падает. Степень улавливания достигает 99%. Встряхивание фильтра не влечет за собой пылевыделения. Л. Хазин

3259. **Эксплуатация фильтров для пыли.** Кемпбелл (How dust filters function. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 49, 92 (англ.)

Обзор. Л. Хазин

3260. **Применение кизельгура в качестве вспомогательного вещества при фильтрации.** Зибер (Kieselgur als Filtrierhilfsmittel. Sieber Hans), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 13, 295—298 (нем.)

Приведены краткие сведения о происхождении и свойствах кизельгура, а также о методах его предварительной обработки и областях применения. Ю. Дытнерский

3261. **Новый аппарат для тонкой влажной сортировки.** Фонтейн («De Zeefbocht», nieuw apparaat voor het nat afzeven op fijne zeefmaten. Fontein F. J.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 5, Ch. 1— Ch. 5 (голл.; рез. англ.)

Аппарат имеет вогнутое сито с размером щелей 4×1 *мм*. Обрабатываемый материал поступает из бункера тангенциально к поверхности верхней части сита. Аппарат прост по конструкции, отличается хорошей сортирующей способностью. Б. Сумм

3262. **Машины высокого давления.** Футтерер (Hochdruckmaschinen. Futterer Carl Heinz), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 5, 337—342 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложены основные проблемы, возникающие в связи с возросшими требованиями к машинам высокого давления (компрессоры, газовые циркуляционные насосы, насосы для жидкостей и шламов) и рассмотрены пути к разрешению этих проблем. Приведены технич. характеристики некоторых машин высокого давления. Н. Баскина

3263. **Новый метод определения незначительных утечек газов в неподвижных соединениях трубопроводов.** Нивьер (Procédé nouveau pour la recherche des fuites minimes dans les tuyauteries étanches. Nivière P.), Génie chim., 1956, 75, № 5, suppl., 122—123 (франц.; рез. англ., исп.)

Метод предназначен для контроля качества соединений трубопроводов. Для этой цели соединения обмазываются спец. белой пастой, состоящей из 485 *г* сульфата Ba, 480 *г* глицерина и 25 *см*³ 5%-ного водн. р-ра фенолфталеина. Затем в трубопровод нагнетается жидкий аммиак под давл. 12 *кг/см*². После этого в трубопровод подается кислород или воздух под давл. 40 *кг/см*². В месте утечки паста краснеет, причем интенсивность окрашивания характеризует величину утечки. Отмечаются преимущества указанного способа перед существующими. Р. Торнер

3264. **Определение критериев подобия для электрических печей типа карбидных или ферросплавных.** Микулинский А. С., Иванов В. К., Тр. Уральск. н.-и. хим. ин-та, 1954, № 2, 84—90

С целью вывода критериев подобия для электрич. шахтных печей составлены дифференциальные ур-ния теплового баланса для элементарного слоя шихты, элементарных участков потоков газа и пара (стационарный процесс), а также для единицы поверхности куска шихты (нестационарный процесс). При этом учтен тепловой эффект вторичной р-ции, проходящей в паровой фазе в верхней зоне печи. При использовании метода акад. Кирпичева даются 10 критериев подобия, связывающих т-ру, теплоемкость шихты, мощность тепловых источников, линейные размеры печи и другие физ., хим. и геометрич. параметры процесса. В. Гриншпун

3265. **Упрощенный расчет процессов теплопроводности в нестационарных условиях.** Уиганд (Simplified unsteady-state conduction calculations. Wiegand James H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 817—820 (англ.)

Для расчета нестационарных процессов теплопроводности в однородном теле с постоянным значением $m = \lambda(\alpha \cdot S)$, когда применимо ур-ние $(t_0 - t)/(t_0 - t_1) = A \cdot 10^{-b \cdot \theta}$, предложена упрощенная методика и приведены графики для определения скорости изменения т-ры в сфере, цилиндре и пластине; здесь λ — коэфф. теплопроводности, α — коэфф. теплоотдачи, S — расстояние от центра тела до внешней поверхности, θ — время от начала процесса, t и t_1 — т-ры (в данной точке) при θ = 0 и в данный момент, t_0 — т-ра греющего источника, A — константа для данной точки тела и b — коэфф. экспоненты. Графики составлены для всех случаев нагревания или охлаждения ($m = 0 \div \infty$). Порядок расчетов по предлагаемой методике иллюстрируется численным примером, результаты которого сравниваются с ранее опубликованными данными. См. также РЖХим, 1955, 28083. А. Ровинский

3266. **Нагревание с помощью катализа.** Кадьерг (Le chauffage par catalyse. Cadiergues R.), Bâtir, 1954, № 37, 24—27 (франц.)

Описаны 2 типа печей для нагревания каталитич. сжиганием: 1) паров спец. легкокипящих смесей над платинированным волокнистым асбестом при 300—350°; 2) отходящих промышленных газов над катализатором «оксикат», описанным ранее (см. РЖХим, 1956, 10604). Г. Рабинович

3267. **Распределение температуры в двух- и четырехходовых теплообменниках.** Бейтс (Distribution of temperature in 1-2-and 1-4-pass heat exchangers. Bates Herbert T.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 1, 82—87 (англ.)

Теоретически исследовано распределение т-ры в вертикальных кожухотрубных теплообменниках, в межтрубном пространстве которых происходит конденсация пара или кипение жидкости, а в трубках протекает жидкость, проходящая последовательно 2 или 4 секции. Выведены ур-ния, показывающие распределение т-ры при поступлении в межтрубное пространство перегретого и насыщ. пара, переохлажденной и кипящей жидкостей. Ю. Петровский

3268. **Упрощенный метод расчета контактных холодильников для газа.** Брас (Simplify gas cooling tower design. Bras G. H. P.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 3, 191—195 (англ.)

Энтальпийный метод расчета градирен, предложенный Меркелем (Merkel F., Forsch. Arb. Ing. Wes., 1925, Heft 275), может быть распространен на аппараты для охлаждения других газов и их смесей при непосредственном соприкосновении с водой. Применимость этого метода ограничивается следующими обстоятельствами. 1. Предположение о пропорциональности интенсивности массопередачи разности влагосодержаний справедливо лишь в области малых содержаний пара (< 0,15 молярной доли). 2. Отношение Pr/Sc ≈ 1, что соблюдается для влажного воздуха в области малых конц-ий пара, но часто не соблюдается для других влажных газов. В последнем случае можно рекомендовать ступенчатый метод расчета (Mizushina T., Kotoo T., Chem. Engng (Japan), 1949, 13, 75). 3. Предполагается, что кол-во воды по высоте аппарата не меняется. 4. В тех случаях, когда т-ра воды приближается к т-ре влажного термометра для газопаровой смеси, точность метода резко падает. По-

казано применение энтальпийного метода на примере расчета холодильника для смеси (в мол. %): N_2 57,2, CO 26,9, H_2 9,3, CO_2 5,0, O_2 1,0, CH_4 0,6, которая поступает при 320° с парц. давлением водяного пара 0,1 *ата* и охлаждается до 26,6°, оставляя холодильник в состоянии насыщения; вода поступает при 18° и нагревается до 54,5°. Интегрирование выполнено графически, и результаты решения сопоставлены с полученными наиболее точным методом (РЖХим, 1956, 27915). Решение выполнено также и аналитически в предположении, что линия насыщения прямая, при расчленении холодильника на три зоны (по высоте) и самостоятельном расчете каждой из этих зон; результаты хорошо согласуются с точным решением, которое чрезвычайно трудоемко. Ю. Петровский

3269. **Исправление к статье: Хоблер «Охлаждение ненасыщенных смесей в скрубберах»** (Errata. Hobler), Przem. Chem., 1956, **12**, № 6, 356 (польск.)
К РЖХим, 1956, 56928.

3270. **Износоустойчивость компрессоров фреоновых холодильных машин типа ФАК. Элькин И., Жученко В.**, (Verschleißbeständigkeit der Verdichter von Freon-Kältemaschinen FAK. Jelkin J., Shutschenko W.), Technik, 1956, **11**, № 8, 604—606 (нем.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 48043.

3271. **Массообмен в колонне со смоченными стенками при турбулентном потоке. Шварц, Холшер** (Mass transfer in a wetted-wall column: turbulent flow. Schwarz W. H., Hoelscher H. E.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 101—106 (англ.)
Исследован процесс массообмена при испарении влаги в турбулентный поток воздуха, протекающий снизу вверх в колонне (К) диам. 85 *мм* и высотой 1220 *мм* со смоченными стенками. Вода поступала из резервуара через верхний горизонтальный край К, а выводилась через расширенную нижнюю часть К в сборник, откуда вновь возвращалась в систему. Воздух подавался вентилятором мощностью 1 *л. с.* через несколько сеток - турбулизаторов, установленных в подводящем канале сечением 250×250 *мм*, который затем сужался и переходил в канал с сечением в 10 раз меньшим; длина суженного канала ~ 2,4 *м*, причем на участке в 2,1 *м* стенки его покрыты мелким песком, удерживаемым на клее: это содействует турбулизации потока и ускоряет развитие граничного слоя. Для отбора проб воздуха по сечению К и определения напора применено устройство, позволяющее одновременно производить измерения в 10 точках по радиусу и в любом сечении по высоте К. Поток воздуха характеризовался Re = 25000, стекающая пленка $Re_L = 167$, т. е. режим течения пленки ламинарный (крит. значение $Re_L \approx 1200$). **Получено следующее** эмпирич. ур-ние, характеризующее интенсивность массообмена: $W = A\,(H_w - H_{in})$, где W — локальная скорость массообмена, *кг* влаги/*м²сек*; H_w — влагосодержание насыщ. воздуха при т-ре воды в данном сечении К, *кг* влаги/*кг* сухого воздуха; H_{in} — влагосодержание поступающего воздуха, *кг* влаги/*кг* сухого воздуха; A — коэфф., значение которого равно: на расстоянии 5,6 диаметра от входа воздуха 0,0125; на расстоянии 12,39 диаметра 0,0120; на расстоянии 19,62 диаметра 0,0134; на расстоянии 25,5 диаметра 0,0128. Скорость массообмена становится практически постоянной на расстоянии от входа воздуха в К, превышающем 6 диаметров К. Ю. Петровский

3272. **Контактирование газа и жидкости на тарелках. Колдербанк** (Gas-liquid contacting on plates. Calderbank P. H.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 1, 79—90 (англ.)
Изучен процесс взаимодействия газа и жидкости на колпачковых и ситчатых тарелках. Установлено, что при режимах работы, соответствующих обычным условиям эксплуатации промышленного оборудования, процесс образования и движения цепочек пузырьков сквозь жидкость на контактной тарелке идентичен. Для прорезей в колпачках или отверстий в ситчатой тарелке, ширина или диаметр которых лежат в пределах 1,6—6,4 *мм*, при расходе газа, превышающем 30 *см³/сек*, частота образования пузырьков составляет 15—20 шт. в 1 сек., причем она не зависит от расхода газа, размеров прорезей в колпачке или диаметра отверстий в тарелке, расстояния между прорезями или отверстиями, а также от физ. свойств жидкости и газа. Это обстоятельство очень упрощает задачу вычисления поверхности контакта и его продолжительности; приводимые ниже соотношения получены в предположении, что в каждую секунду образуются 20 пузырьков. Объем пузырька $V_B = 0{,}05(F/m)^{1/5} м^3$, где F — общий поток газа через контактную тарелку, *м³/сек*; m — суммарное число прорезей во всех колпачках на тарелке или общее число отверстий на тарелке. Скорость подъема пузырька: $v = 9{,}14(F/m)^{1/6}$ *м/сек.* Время, в течение которого пузырек поднимается на 1 *м*, $t = 0{,}1 \cdot (F/m)^{-1/6}$ *сек.* Величина контактной поверхности, приходящейся на 1 *м* высоты слоя пены: $S = 1{,}45\,(F/m)^{1/3} \cdot m$ *м²/м*. Если известна зависимость коэфф. массоотдачи от Re и Sc, то можно определить число единиц переноса и локальный к. п. д. Проведенные опыты по определению числа единиц переноса выявили сильное влияние неустановившихся процессов массообмена в период образования пузырьков; в то же время опытные данные хорошо совпали с выведенными ур-ниями. Выполнен теоретич. анализ условий, существующих в период образования пузырька. Ю. Петровский

3273. **Опытные данные по диффузии в твердых телах. Марбе** (A diffuziós munka gyorsításával elért gyakorlati eredmények. Marbais Marcell), Cukoripar, 1954, **7**, № 7, 123—126 (венг.)

3274. **Характеристика нестационарного режима работы тарельчатых дистилляционных колонн. Дейвидсон** (The transient behaviour of plate distillation columns. Davidson J. F.), Trans Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 1, 44—52. Discuss. 75—78 (англ.)
Выполнен анализ рабочего режима отгонной тарельчатой колонны (К) при следующих исходных данных: перед началом ректификации в кубе К находится жидкость того же состава, что и поступающая жидкость, которая подается на верх К; кубовая жидкость не выводится, отбирается только дистиллат; кол-во кубовой жидкости остается неизменным на протяжении всего процесса разгонки. В случае ректификации бинарной смеси, для которой равновесные составы жидкости и пара выражаются линейным законом, разность между мгновенной и равновесной конц-иями на какой-либо тарелке приблизительно пропорциональна $(e)^{-\beta T}$, где $T = Lt/H$, а β зависит от относительной летучести α и числа тарелок N и может быть определено решением трансцендентного ур-ния методом последовательных приближений (L — поток жидкости, моли в единицу времени; H — кол-во жидкости, удерживаемой на тарелке, моли; t — время). Для приближенного определения β можно воспользоваться модифицированным методом Релея (Rayleigh Lord. The theory of sound Macmillan and Co. Ltd, 1898), который дает зависимость β от α и N. В решение введена новая константа γ, которая связана с β соотношением: $\beta T = \gamma\tau$, причем τ выражает кратность замены легколетучего компонента в жидкости, удерживаемой на тарелках, при заданной скорости подачи поступающей жидкости и за полный

период разгонки — с момента ее начала до достижения конечного равновесного состояния. Значения γ изменяются в узких пределах: при $\alpha < 1$ значения $\gamma = 1 \div 1,1$, а при $\alpha > 1$ $\gamma = 1 \div 2,3$ (приведены в таблицах). В табличной форме даны также значения коэфф. B, входящего в ур-ние для вычисления мгновенной конц-ии кубовой жидкости x_B, которое имеет следующий вид: $(x_{BS} - x_B)/(x_{BS} - x_{BO}) = B(e)^{-\gamma\tau}$, где x_{BS} — содержание легколетучего в кубовой жидкости в установившемся состоянии; x_{BO} — то же в поступающей жидкости. Последнее ур-ние применимо для расчетного определения состава кубовой жидкости при нестационарном режиме ректификационной К.

Ю. Петровский

3275. Исследование пленочной ректификации. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Хим. пром-сть, 1956, № 4, 230—234

Исследована пленочная ректификация смеси бензол+*н*-гептан в области турбулентного течения паровой фазы при полном возврате орошения. Опыты проводились на 2 колонках с кольцевым зазором шириной 6 *мм* и 3,5 *мм* при наружном диаметре внутренней трубки, равном 25 *мм*, и рабочей высоте 2130 *мм* и 2080 *мм* в адиабатич. условиях, которые поддерживались электронагревателем. Вода для охлаждения конденсатора подавалась из напорного бака при заданной т-ре, которая автоматически поддерживалась постоянной. Опытами охвачены значения Re для пара 1630—23 500. На основании анализа опытных данных установлено, что основное сопротивление переносу в-ва сосредоточено в паровой фазе: сопротивлением со стороны жидкости практически можно пренебречь. Выводы гидродинамич. аналогии могут быть распространены на случай ректификации в пленочных колоннах и служить основой для расчета соответствующей аппаратуры

Ю. Петровский

3276. Применение радиоактивных изотопов для определения уноса в дистилляционных установках. Уагнер, Льюкенс, Хьюз (Tracers locate entrainment in distillation units. Wagner C. D., Lukens H. R., Jr, Hughes R. R.), Nucleonics, 1956, **14**, № 4, 78—83, 128 (англ.)

Описано применение р-ров радиоактивных изотопов Ba^{140}-La^{140} для исследования работы вакуумной ректификационной колонны, в частности для определения уноса с тарелок. Рассмотрены техника получения радиоактивных р-ров, способы их ввода в различные места колонны и анализа содержания в потоках, вопросы безопасности при исследовании. Ю. Петровский

3277. Расчет режима полного орошения сложной колонны. I. Багатуров С. А., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 67—72

Предложена методика расчетного определения составов дистиллата и нижнего продукта для случая ректификации многокомпонентной смеси в колонне с полным орошением. Ю. Петровский

3278. Ректификация в насадочных колоннах при атмосферном и пониженном давлениях. Киршбаум, Буш, Биллет (Rektifikation in Füllkörpersäulen bei Atmosphärendruck und Unterdrucken. Kirschbaum Emil, Busch Werner, Billet Reinhard), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 7, 475—480 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована ректификация смесей дихлорэтилен-толуол и этанол-вода в насадочных колоннах диам. 100 *мм* (насадка из фарфоровых колец Рашига размером 8 *мм*) и 400 *мм* (такая же насадка размером 25×25×2 *мм*) при абс. давл. 10—760 *мм* рт. ст. Описаны опытная установка и методика работы. Полученные данные о разделительном действии и сопротивлении насадок представлены в графич. форме. Ю. Петровский

3279. Ректификация бинарных смесей. VII. Коэффициенты диффузии и поверхность контакта фаз. Окон, Тохо, Эспантосо (Rectificacion de mezclas binarias. VII. Constantes de difusión y área efectiva de relleno. Ocón G. Joaquín, Tojo B. Gabriel, Espantoso S., José), An. Real. Soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 11, 642—648 (исп.; рез. англ.)

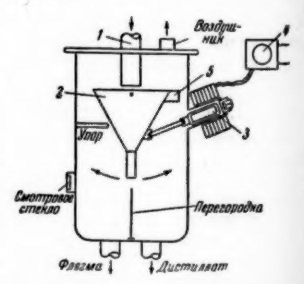
Найдено, что отношение между коэфф. диффузии в жидкости и паре K_L/K_G увеличивается с уменьшением весовой скорости пара. Для смеси $CCl_4 + C_6H_6$ обнаружено, что коэфф. пропорциональности между коэфф. диффузии в паре и весовой скоростью пара в степени 0,8 не зависит от весовой скорости. Эффективная поверхность, отнесенная к полному объему колонны, увеличивается с увеличением весовых скоростей пара и жидкости и, следовательно, с интенсивностью орошения. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 42060.

Г. Фонарева

3280. Новый метод определения оптимальной конструкции колпачковых тарелок. Болс (New process design methods for optimum bubble-cap tray design. Bolles William L.), Petrol. Process, 1956, **11**, № 3, 82—95 (англ.)

Даны указания по выбору типа колпачковых тарелок и размеров их отдельных конструктивных элементов, основанные на рассмотрении показателей работы промышленных ректификационных колонн. Рекомендуется применять: при малом отношении L/V (L и V — нагрузки колонны по жидкости и пару) тарелки с расположенной по диаметру направляющей перегородкой, обеспечивающей возвратное течение жидкости; при больших значениях L/V или в высоких колоннах — тарелки с двойным ходом жидкости (движение жидкости от стенок к середине и наоборот); при очень больших L/V или очень высоких колоннах — тарелки с двойным ходом жидкости и промежуточными перегородками, создающими каскад при движении жидкости по тарелке. Рекомендуется также применять для колонн диам. 0,75—1,5 *м* колпачки диам. 75 *мм*, для колонн диам. 1,2—1,5 *м* — диам. 100 *мм* и для колонн диам. 3—6 *м* — диам. 150 *мм*. Отмечается, что для колонн, работающих под вакуумом, глубина погружения колпачков должна составлять 12—38 *мм*; для колонн, работающих при атмосферном давлении, 25—50 *мм*; для колонн, работающих при давлении 3,5—7 *ати*, 38—75 *мм*; для колонн, работающих при давл. 13,5—34 *ати*, 50—100 *мм*. Прорези в колпачках рекомендуется делать трапецеидальные или прямоугольные, а площадь прорезей выбирать в пределах 0,5—0,7 от площади колпачка. В. Коган

3281. Коррозионностойкий разделитель флегмы и дистиллата. Крауклис (Corrosion resistant diverter splits reflux and product flows. Krauklis J. J.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 7, 242 (англ.)



Описана конструкция аппарата из нержавеющей стали для разделения потока жидкости, поступающей из дефлегматора дистилляционной установки, по трубе *1* на флегму и дистиллат. Воронка *2* в положении для отбора флегмы удерживается грузом *5* и тяжестью сердечника соленоида *3*. Положение для отбора дистиллата достигается благодаря введению в дей-

ствие соленоида. Регулировка осуществляется электрич. счетчиком времени *4*. Такое устройство исключает потребность в сальнике, являющемся обычно причиной образования течи. И. Левин

3282. **О непрерывной молекулярной дистилляции.** Рукенштейн Е., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 518—521

Дано решение задачи о соотношении между молярным потоком любого компонента сложной смеси, подвергающейся молекулярной вакуумной дистилляции при стационарном режиме, и расстоянием, измеренным в направлении течения жидкостной пленки. Ю. Петровский

3283. **Новая барботажная аппаратура для процессов абсорбции и теплообмена. Кузьминых И. Н.,** Хим. пром-сть, 1956, № 4, 234—237

Описаны принцип действия и конструкция «провальных» тарелок (ПТ), на которых переток жидкости и поступление пара осуществляются через одни и те же отверстия. На ПТ отсутствует горизонтальное движение жидкости, благодаря чему исключается градиент высоты слоя жидкости по длине ПТ, и они приобретают гидродинамич. устойчивость, что позволяет конструировать аппараты весьма большой производительности. При надлежащем выборе размера отверстий и их шага можно создать на ПТ любой желаемый запас жидкости и тем самым любое сопротивление. Испытания ПТ показали, что они могут быть выполнены на любую нагрузку по газу (скорость газа 0,5—3 *м/сек* в полном сечении аппарата) и любую плотность орошения (0,2—100 *м³/м²час*); ПТ способны пропускать жидкости со взвесями, не забиваясь осадками. Условия барботажа на ПТ наиболее благоприятны для абсорбции хорошо растворимых газов, когда сопротивление массоотдаче сосредоточено в газовой фазе; она должна осуществляться с предельно высокими нагрузками по газу. В случае массопередачи, лимитируемой сопротивлением со стороны жидкости, наиболее благоприятна область умеренных нагрузок по газу, когда на ПТ существует режим ячеистой пены. Приведены примеры промышленного использования аппаратов с ПТ. См. также РЖХим, 1956, 38400. Ю. Петровский

3284. **Использование колонн с колпачковыми тарелками для абсорбции газов. Иллингуэрт** (The use of bubble cap towers of the west plate type for gas absorption. Illingworth F. K.), Gas World, 1956, **143**, № 3742, 89—95. Discuss. 95—96 (англ.)

Приведены характеристики скрубберов с колпачковыми тарелками, примененных для улавливания аммиака и бензола из коксового газа. Наибольший скруббер характеризуется диам. 2300 *мм*, производительностью по газу 12 600 *м³/час* при скорости газа, отнесенной к полному сечению, 0,85*м/сек*. Ю. Петровский

3285. **Выделение углекислоты из атмосферного воздуха путем промывки его раствором каустической соды в башне с насадкой. Гринвуд, Пирс** (The removal of carbon dioxide from atmospheric air by scrubbing with caustic soda in packed towers. Greenwood K., Pearce M.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1953, **31**, № 3, 201—207 (англ.)

3286. **Способность зернистых материалов удерживать жидкость при проведении технических процессов. Бател ь** (Aufnahmevermögen körniger Stoffe für Flüssigkeiten, im Hinblick auf verfahrenstechnische Prozesse. Batel W.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 5, 343—349 (нем.; рез. англ., франц.)

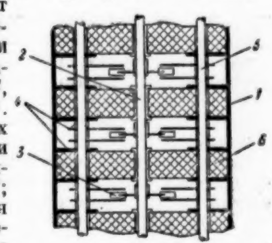
Рассмотрены условия равновесия капиллярной влаги в пористом слое, находящемся под действием силового (гравитационного или центробежного) поля и капиллярных сил. Отмечено, что в соответствии с соотношением интенсивностей силового поля и капиллярных сил устанавливается соотношение между толщиной h_s (*мм*) той части слоя, поры которой целиком заполнены жидкостью, и толщиной той части, которая освобождена от капиллярной жидкости и содержит только внутреннюю и адсорбированную жидкость. Величина $h_s = C_1 [O_k/(V_z d_m^2)]^b$, где O_k — уд. поверхность шаровых частиц, равновеликих по объему действительным частицам в пористом слое (*мм²/г*), V_z — уд. объем пор (*мм³/г*), d_m — средний размер частиц (*мм*). Для системы известняк — вода $C_1 = 19,3$ (*мм²*) и $b = 0,39$. Величина C_1 зависит от поверхностного натяжения жидкости и формы твердых частиц, а величина b характеризует форму пор. При шарообразной форме пор $b = 0,33$. Так как при фильтрации высота осадка H (*мм*) обычно меньше h_s, то для удаления жидкости из его пор применяется продувание воздуха, причем давление воздуха должно превышать капиллярные силы. Содержание жидкости W (вес. %) в пористом слое в процессе продувания определяется ур-нием $W = A_1 e^{-(\Delta p - h_s)t/h_s} + A_2$, где Δp — разность давлений (*мм* вод. ст.), t — время (сек.). Величины A_1 и A_2 учитывают влияние H, а также начального значения W. Ю. Дытнерский

3287. **Математическое исследование процесса фракционирования в случае неполной диффузии. Меддьешши, Реньи, Теттаманти, Винце** (A kémiai frakcionáló megosztás matematikai tárgyalása nem-teljes diffúzió esetében. Medgyessy Pál, Rényi Alfréd, Tettamanti Károly, Vincze István), A magyar tud. akad. Alkalm. mat. int. közl., 1954 (1955), **3**, № 1-2, 81—87 (венг; рез. русс., англ.)

Выполнено математич. исследование процесса экстракции для системы жидкость — жидкость, осуществляемого последовательно в каскаде экстракторов, в которых не достигается фазовое равновесие между взаимодействующими жидкостями. Ю. Петровский

3288. **Применение отражательных перегородок в экстракционных колоннах.** — (Baffles are key to larger extractor columns.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 3, 246, 248 (англ.)

Предлагается конструкция экстракционной колонны, аналогичной колонне Шайбела, но с устройством дополнительных отражательных перегородок в секциях смешения. Аппарат состоит из кожуха *1*, вращающегося вала *2* с насаженными на него лопастями *3*, отражательных перегородок *4*, стержней *5* и насадки *6*. Применение отражательных перегородок позволяет при том же диаметре значительно уменьшить ВЭТТ; так для системы уксусная к-та — метилизобутилкетон — вода на колонне диам. 30 *см* без отражателей было получено миним. ВЭТТ 23 *см*, с отражателями 7,6 *см*. К. Сакодынский



3289. **Проектирование реактора для осуществления сложной реакции. Корриган, Янг** (Reactor design problem: complex reaction. Corrigan T. E., Young E. F.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 3, 201—206 (англ.)

На примере проектирования заводской установки по получению из смеси *о*- и *n*-дигалоидопроизводных бензола 1,2,3-тригалоидопроизводного показаны возможности применения кинетич. анализа к выбору типа реактора для осуществления сложной хим. р-ции, для которой определяющее значение имеет не время, а со-

став полученной смеси продуктов и относительные кол-ва реагентов в побочных р-циях. В. Реутский

3290. **Транспортировка материалов в промышленности.** **Брейжер** (The movement of materials in industry. Brazier C. C. H.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 5, 149—152 (англ.)

Рассмотрены различные способы транспортировки материалов в хим. пром-сти. Приведены рекомендации по усовершенствованию существующих механич. транспортеров конвейерного и цепного типа. Даны экономич. анализ и обоснование целесообразности замены немеханизированной транспортировки механизированной в случаях мелкосерийного и разового производства. Р. Торнер

3291 К. **Курс лекций «Процессы и аппараты химической технологии».** Сост. **Авербух Я. Д., Заостровский Ф. П., Матусевич Л. Н.** Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1956, Ч. 1. Механические процессы. Вып. 2, 86 стр., илл.; Ч. 1. То же. Вып. 3, 96 стр., илл.

3292 К. **Химическое машиноведение для промышленных техникумов. Т. 3. Березнаи, Хаузенбласс, Надь** (Vegyipari géptan az ipari technikumok számára. 3. Bereznay Frigyes, Hausenblasz Endre, Nagy Iván. Budapest, Müszaki Kiadó, 1956, 264 l., Isk. ára 6 ft.) (венг.)

3293 К. **Процессы массопередачи.** **Трейбал** (Mass-transfer operations. Treybal Robert Ewald. New York — London, McGraw-Hill, 1955, ix, 666 pp., ill., 71 sh. 6d.) (англ.)

3294 Д. **Исследование гидродинамики двухкомпонентного слоя при барботаже жидкости через жидкость.** **Москвичева В. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Центр. котлотурб. ин-т, Л., 1956

3295 Д. **Влияние формы поверхности труб на транспортирование мелкозернистого песка по трубам диаметром 12,5 *мм*.** **Чеймберлин** (Effect of boundary form on fine sand transport in twelve-inch pipes. Chamberlain Adrian Ramond. Doct. diss. Colorado Agric. and Mech. College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2499—2500 (англ.)

3296 Д. **Интенсификация и механизация процесса фильтрации.** **Леськив Т. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

3297 Д. **Определение сопротивления при фильтрации по данным о сжимаемости и проницаемости осадка.** **Коттуиц** (Prediction of filtration resistance by compression-permeability techniques. Kottwitz Frank Arthur. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 398—399 (англ.)

По методу измерения сжимаемости и проницаемости на лабор. установке исследованы осадки, состоящие из частиц $CaCO_3$, $BaSO_4$ и TiO_2, в пределах давления $P_m = 0,1 \div 50$ *ат*, причем уд. сопротивление α_p осадков изменялось от $3 \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^{11}$ *сек²/кг*. Простого общего выражения для функции $\alpha_p = f(P_m)$ не найдено, однако для каждого осадка установлены одна или более зависимости вида $\alpha_p = cP_m^r$, где c и r — эмпирич. постоянные. На другой лабор. установке определено α_p для тех же осадков по методу фильтрации соответствующих суспензий при постоянном $P_m = 0,5 \div 5$ *ат*. Установлено, что значения α_p, полученные по обоим методам, хорошо соответствуют один другому для всех осадков. Для вычисления среднего уд. сопротивления $\alpha_{сред}$ осадков по данным измерения сжимаемости и проницаемости предложено ур-ние $\alpha_{сред} = \int_0^P \alpha_p \, dP_m / P$. Результаты опытов по фильтрации, проведенные на заводском вращающемся барабанном фильтре, совпадали с результатами, полученными в лабор. условиях по обоим методам. Ю. Дытнерский

3298 Д. **К вопросу перемешивания вязко-пластичных сред.** **Ерофеев А. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

3299 Д. **Исследование теплоотдачи при конденсации и кипении основных компонентов воздуха.** **Иванов М. Е.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956

3300 Д. **Теплоотдача при кипении бинарных смесей.** **Григорьев Л. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

3301 Д. **Тепло- и массообмен при кипении растворов в выпарных установках.** **Сорокин А. Ф.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1956

3302 Д. **Исследование массообмена в ротационном аппарате.** **Николаев А. М.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1956

3303 П. **Трубчатые осадительные электроды электрофильтра.** **Уинклплек** (Rörformiga utfallningselektroder vid elektrofilter. Winkleplеck R. G.) [The Air Preheater Corp.]. Швед. пат. 152039, 25.10.55

Электрофильтр с трубчатыми осадительными электродами (ТОЭ), установленными параллельно оси его кожуха, и с коронирующими электродами, натянутыми концентрически внутри каждого ТОЭ, отличается тем, что труба ТОЭ состоит из 2 частей, из которых одна плотно входит в другую и при движении действует как скребок. К. Герцфельд

3304 П. **Аппарат для отделения газов, воздуха и воды от жидких веществ в производственных условиях.** **Нёйрот** (Wasser-Gas- und Luftabscheider für Flüssigkeiten, insbesondere Betriebsstoffe. Neuroth Fritz) [Mabag Maschinen- und Apparatebau A.-G.]. Пат. ФРГ 918027, 16.09.54. [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5147 (нем.)]

Газы и воздух отделяются от смеси различных материалов посредством двойной ситчатой трубообразной оболочки; вода, а также частицы грязи отделяются с помощью губкообразной фильтровальной массы, поглощающей воду (напр., вискозной губки). Н. Баскина

3305 П. **Устройство для непрерывного отделения загрязнений от волокнистых суспензий** (Means for continuously separating heavy impurities from fibrous suspensions) [Voith Ges., J. M.]. Англ. пат. 725369, 2.03.55

Суспензия волокнистого материала (ВМ), содержащая загрязнения в виде частиц со значительным уд. весом, подается через трубопровод *1* в камеру *2*, снабженную в нижней части центральной трубой *3* для выхода ВМ. Электродвигатель *4* приводит во вращение сепарационный диск *5*, расположенный непосредственно около входа суспензии в камеру. Попадающие на диск частицы загрязнений отбрасываются центробежной силой к периферии камеры и опускаются через ее конич. часть, минуя выходную трубу для ВМ, в приемный сосуд *6*. Через кран *7* в *6* поступает вода для отмывки остатков ВМ, увлеченного загрязнениями. С помощью *7*, задвижки *8* и затвора *9* работа сепаратора регулируется так, чтобы отмытые ВМ поднимались вверх к верхнему концу трубы *3*. Для

контроля движения ВМ служит смотровое стекло *10*.
Ю. Скорецкий

3306 П. Способ и устройство для снятия осадка с вращающегося барабанного вакуум-фильтра. Нетцель (Verfahren und Vorrichtung zur Abnahme des Filterkuchens von Drehfiltern. Netzel Gustav). Пат. ФРГ 920 009, 11.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7052 (нем.)]

Устройство для снятия осадка представляет собой ролик или ленту, поверхность которых при помощи выступов разделена на ячейки. По мере вращения барабанного вакуум-фильтра осадок приводится в соприкосновение с поверхностью съемного устройства и вдавливается внутрь ячеек. При этом осадок разделяется на отдельные плитки, по форме соответствующие ячейкам, и отделяется от фильтрующей перегородки. Затем осадок удаляется из ячеек съемного устройства.
Ю. Дытнерский

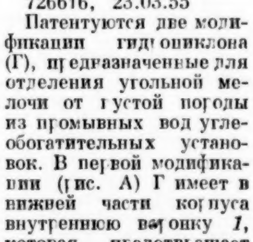
3307 П. Центробежные сепараторы (Centrifugal separators) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 733 275, 6.07.55

Циклонный сепаратор (ЦС) состоит из прямоугольного ввода *1*, корпуса *2*, выхлопной трубы *3* и бункера *4* для сбора уловленных твердых частиц. Часть выхлопной трубы выполнена в виде усеченного конуса и снабжена по всей поверхности щелями круглой или прямоугольной формы. Сечение щелей составляет 10—50% от общей площади поверхности выхлопной трубы. Щели имеют направляющие для поворота газового потока и отбоя взвешенных в потоке частиц. При прохождении запыленного газового потока по ЦС его скорость увеличивается за счет уменьшения сечения потока. ЦС может быть оборудован охлаждающим устройством *5*, наружная поверхность которого для предотвращения образования на ней кокса либо термически изолируется, либо защищается пленкой масла.



Ю. Скорецкий

3308 П. Метод и аппаратура для разделения смеси твердых частиц на фракции по удельному весу (Method and apparatus for the separation of mixtures of solid particles into fractions according to specific gravity) [Stamicarbon N. V., formerly Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 726616, 23.03.55



Патентуются две модификации гидроциклона (Г), предназначенные для отделения угольной мелочи от густой породы из промывных вод углеобогатительных установок. В первой модификации (рис. А) Г имеет в нижней части корпуса внутреннюю воронку *1*, которая предотвращает или уменьшает вынос легких фракций через нижнее отверстие. Воронка *1* укреплена на трубе *2*, которая крепится на резьбе к выходной трубе *3* и позволяет Г сообщаться с атмосферой. Во второй модификации (рис. Б) труба *4* Г сообщается с закрытой переливной камерой *5*, которая содержит герметически защищенный от воды конич. роликовый подшипник *6*, в который вставлена вертикальная труба воронки *7*. В этом случае Г сообщается с атмосферой через трубы *8* и *9*. Отвод жидкости, выносящей из Г легкие фракции, осуществляется через трубу *10*. Ю. Скорецкий

3309 П. Метод и аппарат для непрерывной обработки гранулированных материалов газами (Process and apparatus for the continuous treatment of granular materials with gases) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 730789, 1.06.55

Аппарат состоит из вертикального цилиндрич. корпуса с колосниковой решеткой, которая представляет собой перекрывающие одна другую пластины, зазоры между которыми увеличиваются по направлению к разгрузочному отверстию. Гранулированный материал подается в аппарат сверху, где установлены направляющие пластины, по которым материал ссыпается вниз в виде непрерывно скользящего по наклонной поверхности слоя. Вход газа осуществляется через нижний штуцер, выход — через верхний. В. Реутский

3310 П. Метод обработки гранулированных материалов газами (Method for the treatment of granular material of gases) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 739372, 26.10.55

Предложен вертикальный цилиндрич. аппарат (А) для обработки гранулированных материалов газами. Газ поступает в А снизу под решетку, выполненную в виде перевернутого конуса, и выходит сверху А. Материал загружается через патрубок, находящийся в центре верхней крышки А, на наклонную колосниковую решетку, которая не доходит до боковой поверхности А, и уходит по центральной трубе, установленной в центре нижней крышки и одним концом соединенной с вершиной перевернутого конуса. Камера А может быть разделена несколькими наклонными колосниковыми решетками на ряд секций, каждая из которых может иметь самостоятельный ввод газа для того, чтобы материал по мере опускания в камере мог обрабатываться различными газами. При необходимости А может быть оборудован теплообменниками для подвода или отвода тепла. Предложенный А может быть использован в таких процессах, как окисление руд, прокаливание или спекание гипса и др. Кроме того, А может быть применен для осуществления хим. р-ций и процессов адсорбции. В. Реутский

3311 П. Приспособление для предварительного смешения к устройству для эмульгирования с гидравлическим приводом. Рейшле (Vormischvorrichtung für durch das Betriebswasser angetriebenen Emulgiervorrichtung. Reuschle Walter). Пат. ФРГ 933387, 22.09.55

Предлагается усовершенствование устройства для приготовления эмульсий (типа охлаждающих эмульсий вода — масло), в котором эмульгирование осуществляется с помощью мешалки, приводимой во вращение гидравлич. турбиной, куда подаются эмульгируемые жидкости. Усовершенствование заключается в том, что перед поступлением в турбину вода и масло подвергаются предварительному смешению в эжекторе, снабженном приспособлениями для измерения и регулирования расхода компонентов. В. Коган

3312 П. Газлифт для гранулированных материалов. Бэрер (Pebble gas lift. Bearer Louis C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2727792, 20.12.55

Способ регулирования режима работы устройства для подъема гранулированного материала в установке для нагревания последнего заключается в том, что в подъемной трубе, по которой движется поток газа

и увлекаемого им твердого материала, устанавливается дроссельное устройство; с помощью этого устройства из трубы отводится часть движущегося по ней газа. Благодаря этому уменьшается скорость движения гранул и снижается их ударное действие при попадании в сепаратор. В. Коган

3313 П. Нагреватель. Шаубле, Меклер, Пальчик, Богарт (Heater. Schauble Otto C., Mekler Valentine, Palchik Edward H., Bogart Marcel J. P.). Пат. США 2718216, 20.09.55

Нагреватель представляет систему трубок, расположенных в топочной камере, где производится сжигание газообразного топлива. Продукты сгорания выводятся через узкие щелевидные каналы в своде камеры, расположенные вдоль трубок, по которым протекает нагреваемая жидкость. Ширина этих каналов меньше диаметра трубок, вследствие чего трубки омываются газообразными продуктами сгорания. В огнеупорной кладке свода выполнены канавки параболич. профиля, идущие вдоль трубок, вследствие чего тепловое излучение направляется на поверхность трубок. Ю. Петровский

3314 П. Метод охлаждения псевдоожиженных слоев (Method of cooling fluidized beds) [Dorr Co.]. Англ. пат. 728980, 27.04.55

Псевдоожиженный слой материала, в котором происходит экзотермич. р-ция, охлаждается путем ввода холодных инертных газов в верхнюю часть слоя. Можно использовать частичную рециркуляцию охлажденных в котле-утилизаторе отходящих газов р-ции, напр. SO_2 в случае обжига сернистых руд. С. Забрадский

3315 П. Метод разделения многокомпонентных жидких смесей периодической фракционной дистилляцией. Шмаленбах, Пуммер (Verfahren zur Zerlegung von Mehrstoffflüssigkeitsgemischen durch fraktionierte Destillation in diskontinuierlichem Betrieb. Schmalenbach Adolf, Pummer Herbert), [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936682, 12.01.56

Описан способ разделения многокомпонентных смесей путем периодич. ректификации, обеспечивающий сокращение продолжительности операции. Метод отличается тем, что: 1) по мере отгонки каждой фракции (кроме последней) флегмовое число постепенно увеличивается до бесконечного к концу отгонки фракции; 2) перед отбором промежуточной фракции колонна некоторое время работает с полным возвратом флегмы, благодаря чему остающийся в смеси низкокипящий компонент накапливается на верхних тарелках колонны; 3) для отбора промежуточной фракции дефлегматор отключается и отбор этой фракции производится без возврата флегмы в колонну. В. Коган

3316 П. Устройство для отделения жидкости от паров и газов в колоннах с расположенными друг над другом колпачковыми и туннельными тарелками. Киршбаум (Vorrichtung zur Abscheidung von Flüssigkeit aus Dämpfen und Gasen in Austauschsäulen mit übereinander angeordneten Glocken- und Tunnelböden. Kirschbaum Emil). Пат. ФРГ 933204, 22.09.55

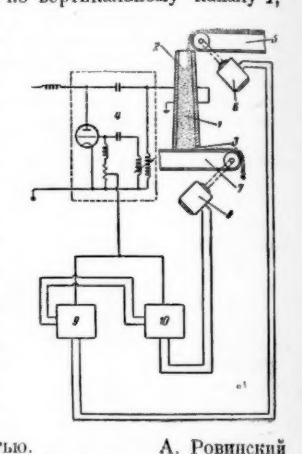
Для уменьшения уноса жидкости в колоннах предлагается устанавливать в пространстве между тарелками параллельно их плоскости отражательные щиты с отогнутыми вниз кромками. В. Коган

3317 П. Вакуумная дистилляция. Кейвин, Аккер, Уоддилл (Vacuum distillation. Cavin Victor C., Acker Warren H., Waddill Paul M.) [Philips Petroleum Co.]. Канад. пат. 518087, 1.11.55

Патентуется процесс вакуумной дистилляции тяжелых нефтяных погонов, который заключается в испарении части жидкой смеси при абс. давл. 3—8 *мм* рт. ст. и т-ре 315—480° и последующей 3-кратной промывке образовавшихся паров, содержащих капельки увлеченной жидкости, при постепенно понижающихся т-рах. Неиспарившаяся жидкость подвергается дополнительному фракционированию. Ю. Петровский

3318 П. Диэлектрическое нагревание материалов (Dielectric heating of materials) [Metropolitan — Vickers Electrical Co., Ltd]. Англ. пат. 707799, 21.04.54

Сушка влажного материала (М) происходит при его прохождении сверху вниз по вертикальному каналу *1*, две стенки которого являются электродами *2* и *3*, включенными в схему ВЧ-генератора *4*. Влажный М подается транспортером *5*, приводимым в движение мотором *6*, а сухой М отводится транспортером *7*, приводимым в движение мотором *8*. Моторы *6* и *8* через регуляторы *9* и *10* связаны с *4* так, что в зависимости от интенсивности питания установки ВЧ-нагревания автоматически устанавливается необходимая скорость подачи М, который при этом всегда удаляется с установленной остаточной влажностью. А. Ровинский



3319 П. Способ разжигания печей с псевдоожиженным слоем. Флеш (Verfahren zum Anheizen von Wirbelschichtöfen. Flesch Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940650, 22.03.56

На поверхность покоящегося слоя зернистого материала (ЗМ) в печи (реакторе) подается некоторое кол-во раскаленного ЗМ или твердого топлива и в течение нескольких минут сверху вниз продувается воздух. При этом верхняя часть слоя материала сильно разогревается. Затем на несколько секунд направление дутья меняется и воздух (или газы) продувается сквозь ЗМ снизу, вследствие чего он перемешивается и приходит в состояние псевдоожижения. Затем воздух снова продувается сверху, пока верхняя часть слоя не раскалится. Подобное изменение направления дутья повторяется многократно. За полчаса удается довести ЗМ до требуемой рабочей т-ры даже в реакторе большого размера. С. Забродский

3320 П. Способ и аппаратура для проведения химических и физических процессов при высоких температурах. Вочке (Procédé et dispositif pour la mise en oeuvre de processus chimiques et physiques à hautes températures. Wotschke J.). Франц. пат. 1074022, 30.09.54 [Génie chim., 1955, 73, № 1, 22—23 (франц.)]

Перерабатываемый материал поступает по оси полого электрода и падает на дно вращающейся печи, образуя на дне конус, расширяющийся затем к краям при действии центробежной силы. Отсюда материал поднимается вдоль стенок печи и образует таким образом открытое сверху полое пространство, в котором находится источник лучистой энергии, обусловливающий протекание термич. процесса. Г. Рабинович

3321 П. Инжекционный агрегат для углеводородов (Hydrocarbon injection assembly) [Hercules Powder Co.]. Австрал. пат. 200832, 8.03.56

Агрегат для нагревания жидких реагентов, вводимых в реакционную зону, состоит из тонкостенного

эжектора с рубашкой, в которую вводится жидкость из экзотермич. зоны реактора. З. Хаимский.

3322 П. Проведение экзотермических химических реакций. Викдаль (Procédé d'exécution de réactions chimiques exothermiques. Wikdahl L.). Франц. пат. 1052598, 26.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3935 (нем.)]

Предлагается утилизировать выделяющееся тепло экзотермич. р-ций (синтез метанола, окисление натурального газа, пирита, серы и т. д.) путем использования кинетич. энергии образовавшихся газообразных, парообразных или жидких продуктов. Введение газовой турбины (или другого двигателя) с динамомашиной делает возможным преобразование выделяющейся тепловой энергии в электрическую.

В. Гриншпун

3323 П. Устройство для равномерного распределения газа. Невелинг, Шауб, Трамм (Vorrichtung zur gleichmäßigen Gasverteilung. Neweling Hans, Schaub Franz, Tramm Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 898296, 20.10.55

Приспособление для равномерного распределения газа по отдельным контактным трубам печи представляет собой спец. насадок, устанавливаемый на входе газа в каждую контактную трубку и создающий добавочное сопротивление потоку газа. Сопротивления насадков для труб должны быть равны между собой и превосходить по величине сопротивление потоку, создаваемое контактной массой, находящейся в трубах. Приводятся различные конструкции насадков и способы их крепления на торцах труб. М. Людмирский

См. также: Процессы: гидродинамич. 1891, 1914, 2029, 2783, 2833; тепловые 1622, 1644, 1737, 2830, 2831, 3199, 3336; механич. 1611, 1666; массопередачи 207, 560, 561, 564, 570, 586, 1610, 1612, 1647, 1803, 1804, 2369, 2755, 2850, 2852, 2929, 2957, 3082 3334, 3348.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

3324. Успехи автоматизации. Кинг (Investing in automation. King Alexander), Instrum. Practice, 1956, **10**, № 7, 606—615 (англ.)

3325. Регулирование процессов вступает в новую эру. Ванна, Слейтер (Process control enters a new era. Vannah W. E., Slater L. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 6, 1000—1001 (англ.)

3326. Автоматические регуляторы в теплотехнике. Рюб (Automatische Regler in der Wärmetechnik. Rüb Friedmund), Progressus, 1956, **23**, № D3, 73—77 (нем.)

Принципы построения и назначение отдельных элементов систем автоматич. регулирования. Приводится описание принципа действия и основных технич. характеристик регуляторов расхода и т-ры прямого действия и электрич., пневматич., гидравлич. и электропневматич. регуляторов теплотехнич. параметров непрямого действия, выпускаемых основными приборостроительными фирмами. Указываются области применения и приводятся основные соображения по выбору типа регуляторов с учетом особенностей процесса. М. Людмирский

3327. Производство манометров и водомеров в Чехословакии. Хриаштел (Zaišťujme hospodárnosť výroby správných meraním. Chriaštel Št.), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 3, 59—60 (словац.)

В Чехословакии производятся манометры с пределами измерения 0,6—1600 *кг/см²* и тремя ступенями точности ± 1,5—4% и различные водомеры. Промышленные водомеры типа Вольтмана рассчитаны на расход 20—3000 *м³/час* и малые на 3—20 *м³/час* при т-ре воды до 30°. Имеются водомеры для горячей воды с т-рой до 100° и давл. 25 *атм*, спец. котельные водомеры для расхода 10—150 *м³/час* и барабанные для измерения жидкостей без давления в кол-ве 150—7000 *л/час*, а также комбинированные для меняющихся условий. Е. Стефановский

3328. К теории коэффициентов расхода дроссельных органов с закругленными входами и труб Вентури. Ривас, Шапиро (On the theory of discharge coefficients for rounded—entrance flowmeters and venturis. Rivas Miguel A., Shapiro Ascher H.). Trans. ASME, 1956, **78**, № 3, 489—497, discuss. 497 (англ.)

Вопросы теории расходомерных дроссельных органов с закругленными входами. Выведенные зависимости коэфф. расхода от чисел Рейнольдса подтверждены эксперим. данными для малых величин Re (до 10⁶). А. Леонов

3329. Коэффициент расхода диафрагмы для псевдопластических жидкостей. Хасэгава (擬塑性流體輸送におけるオリフイス流量計の流出係數. 長谷川猛虎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 2, 50—54 (япон.; рез. англ.)

Проведено эксперим. исследование движения заваренного крахмала через диафрагму, установленную в трубе диам. 1, 25 *мм*. В результате исследования предлагаются ур-ния для расчета коэфф. расхода диафрагмы при движении псевдопластических жидкостей. С. Крашенинников

3330. Анализ работы термосопротивлений в системе теплового контроля, основанный на использовании релейного эффекта. Павлова Г. И., Шефтель И. Т., Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 6, 549—558

На основе анализа условий работы термосопротивлений рассмотрены различные способы регулировки схем теплового контроля. Их сравнение показало, что наилучшим способом является регулировка т-ры срабатывания за счет изменения величины подгоночного сопротивления, шунтирующего термосопротивление. В этом случае для термосопротивлений с разбросом по величине сопротивления в ±25% может быть сохранена одна и та же величина приложенного напряжения. Фактич. т-ра, при которой происходит срабатывание реле, отличается от расчетной в среднем на ±0,2°. Т-ра срабатывания может быть изменена путем изменения величины напряжения. Описана методика определения величины подгоночных сопротивлений графич. и эксперим. путем. М. Людмирский

3331. Контроль влажности газа. — (Closer check on gas dryness—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 5, 236, 238, 240 (англ.)

Описан новый прибор для контроля влажности газов. Датчик прибора состоит из двух камер с осушителями, в которые помещены спаи термостолбика. Измеряемый газ входит в ячейку датчика двумя потоками, причем один из потоков предварительно осушается внешним осушительным устройством. За счет теплоты сорбции и десорбции получается разность т-р обеих камер, вызывающая э. д. с. термостолбика. По истечении 4 мин. камеры переключаются газовым переключателем. На выходе датчика получается переменное напряжение с частотой 0,25 пер/мин, выпрямляемое и измеряемое пиковым вольтметром. Шкала прибора 100 млн. долей. Чувствительность достигает 0,25 млн. долей. Точность прибора ограничивается уровнем помех и погрешностью калибровки до 1 млн. долей. На пока-

зания прибора влияют те компоненты газовой смеси, которые поглощаются осушителем датчика. И. Ихлов

3332. **Промышленное измерение и регулирование величины pH.** — (Industrielle pH - Messung und Regelung.—), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 13, 295—296 (нем.)

Указываются области промышленного измерения величины pH. Для удобства обслуживания и уменьшения погрешностей сравнительный и измерительный электроды pH-метров монтируются в одном погружном (при измерениях pH в реакторах или сточных водах) или проточном блоке-датчике. Для улучшения динамики процесса регулирования pH-регуляторы имеют дифференцирующее звено. М. Людмирский

3333. **Автоматическое регулирование непрерывной дистилляции. Вильямс, Харнетт, Роз** (Automatic control incontinuous distillation. Williams Theodore J., Harnett Robert T., Rose Arthur), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1008—1019 (англ.)

Рассматривается влияние конструкции колонны и изменения расхода питания на возможность ее регулирования, указывается выбор оптимальной точки отбора и анализируется связь точки отбора импульса с динамикой регулирования колонны. Приведены структурная и технологич. схемы процесса дистилляции, диаграммы переходного режима для различных возмущений и кривые для выбора настроечных данных регуляторов. Даются рекомендации по выбору регулируемых параметров. И. Ихлов

3334. **Скорость достижения стационарного состояния режима в дистилляционной колонне. Джэксон, Пигфорд** (Rate of approach to steady state by distillation column. Jackson Robert F., Pigford Robert L.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1020—1026 (англ.)

Приводится вывод ур-ний динамики процесса и пример расчета времени достижения 90 и 99% от нормальной конц-ии продукта дистилляционной колонны после ее пуска. И. Ихлов

3335. **Отбор пробы и характеристики регулирования колонны отделения пентана, регулируемой по анализу состава. Берджер, Шорт** (Sampling and control characteristics of analysis-controlled pentane fractionator. Berger D. E., Short G. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1027—1030 (англ.)

Для автоматич. регулирования процесса отделения изопентана установлен дифференциальный автоматич. рефрактометр фирмы Consolidated — Phillips с диапазоном измерения 0,0012 N, что при 99%-ном изопентане в качестве сравнительной жидкости соответствует диапазону 77—100% изопентана в нормальном пентане. Отбор пробы для анализа производится с десятой тарелки колонны. Приведена технологич. схема процесса разделения с указанием точек контроля и автоматич. регулирования. Даны диаграммы переходного режима процесса при различных его возмущениях. И. Ихлов

3336. **Расчет динамики концентрических трубчатых теплообменников. Мозли** (Predicting dynamics of concentric pipe heat exchangers. Mozley J. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1035—1041 (англ.)

Приводится расчет динамики трубчатого концентрического теплообменника и электрич.схема соответствующего аналога. Для сравнения приводятся амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики этого аналога и эксперим. данные, полученные на модели теплообменника. Модель построена из труб диам. 25 и 38 *мм*, длиной 5 *м*. Для подачи на вход системы синусоидальных изменений т-ры был построен спец. генератор. Расчетные и эксперим. характеристики хорошо совпадают между собой и с характеристиками электрич. аналога. И. Ихлов

3337. **Определение частотных характеристик пневматического регулятора. Хауген, Лиз** (Determination of pneumatic controller characteristics by frequency response. Hougen Joel O., Lees Sidney), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1053—1063 (англ.)

Проведены исследования пневматич. регулятора фирмы Leeds & Northrup Speedomax модели S, серии 49. Даны принципиальные и структурные схемы этого регулятора и математич. анализ его динамики, а также амплитудно-частотные и фазочастотные характеристики регулятора при разных его настройках. Определены чувствительности прямого тракта и тракта обратной связи. И. Ихлов

3338. **Анализ динамики системы регулирования температуры воздухоподогревателя. Цосс, Голлин, Иделман** (Dynamic response analysis of air heater temperature control system. Zoss Leslie M., Gollin Norman W., Edelman Robert I.) Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1069—1073 (англ.)

Приведена технологич. схема воздухоподогревателя с указанием точек контроля и регулирования. Даны ур-ния для расчета постоянных времени системы регулирования. Сравниваются логарифмич. частотные характеристики системы, полученные эксперим. и расчетным путями. И. Ихлов

3339. **Терминология и стандартная классификация клапанов с приводом.** — (Standard classification and terminology for power-actuated valves. —), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 5, 898—900 (англ.)

3340. **Терминология, относящаяся к регулирующим клапанам. Уошберн, Милем** (Terminology of control valves. Washburn W. D., Milham Russell), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 5, 901—903 (англ.)

3341. **Автоматизация перестраивающегося процесса. Коллендер** (Instrumentation for a «plug-in» process. Collender E. H.), ISA Journal, 1956, 3, № 6, 184—187 (англ.)

Разработана установка, состоящая из ряда стандартных аппаратов, которые могут посредством гибких шлангов переключаться для получения различных технологич. схем. Автоматизация этой установки осуществлена при помощи пневматич. регуляторов отдельных стандартных элементов (колонн ректификации, кипятильников и т. п.). Вторичные малогабаритные приборы этих регуляторов установлены на щите управления, где они сгруппированы на символич. изображениях соответствующих аппаратов. Изменение технологич. схемы процесса производится за одни сутки. Для пневматич. коммутации применен многоканальный «кабель» с трубками из пластмассы. Спец. фитинги позволяют присоединить 71 прибор, установленный на щите, за 2 чел.-дня. И. Ихлов

3342. **Пневматическая телепередача. Менаже** (Les transmetteurs pneumatiques. Ménager P.), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 227, 255—257 (франц.)

Описаны два типа пневматич. телепередачи. Разработаны многоканальные системы с числом импульсных трубок от 2 до 100. Материал трубок — пластмасса. Они выпускаются в катушках наподобие кабеля. З. Хаимский

3343. **Автоматическая учетно-печатающая система. Марморстон** (Automatic logging and computajon system. Marmorstone Robert J.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 6, 221—227 (англ.)

Автоматическая учетно-печатающая система (АС) предназначена для ведения журнала значений параметров (П) процесса. Печать журнала цифровая. Чтобы обеспечить наилучший контроль процесса, П группируются соответствующим образом (напр., по агрегатам). Для большей наглядности П, не соответствующие нормальному режиму, печатаются красным цветом. В нормальных условиях печатается среднее значение П за час. Возможно получение данных по требованию. Для отдельных П (расход) печатается также среднее значение или суммарное значение за сутки. АС состоит из следующих основных программных устройств: 1) устройство, определяющее место печати сведений; 2) искатель, определяющий измеряемый П, а также производящий необходимые проверки, стандартизации и т. д.; 3) устройство, определяющее цвет печати, печать времени, возврат каретки и т. п. Значение измеряемого П преобразовывается измерительным преобразователем в электрич. или пневматич. величину, а затем измерительным устройством, в угол поворота оси или определенный отрезок времени, причем в случае необходимости производится линеаризация характеристики. Полученный сигнал превращается в десятичный и кодируется для управления печатающей машинкой. Одновременно сигналы, определяющие значение П, сравниваются в сигнальном устройстве со стандартными сигналами заданных значений, в результате чего получаются импульсы, вызывающие при отклонениях от нормы запись нарушений режима. Приведены схемы спрямления характеристик измерительных устройств, а также произведения математич. операций: умножения, возведения в квадрат, извлечения квадратного корня и интегрирования значений П. Показан образец записанного АС листа журнала. Дальнейшее развитие АС предполагается в сторону подачи полученных кодированных сигналов на счетно-решающее устройство для управления процессом. И. Ихлов

3344. **Счетно-решающая машина для расчета трубопроводных сетей. Бойер** (The McIlroy pipeline network analyzer. Boyer H. M.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 5, 928—929 (англ.)

Для расчета распределенных трубопроводов разработана спец. счетно-решающая машина (СМ), основанная на методе электрич. аналогий. Так как в ур-ния гидравлич. систем сопротивление линий входит в степени, близкой к 1,85, то для построения электронных аналогов применены спец. нелинейные сопротивления, вводящие в закон Ома указанную степень. Для производения расчетов схема трубопровода коммутируется на щитах СМ, а нагрузка моделируется соответствующими величинами и направлениями электрич. тока. СМ позволяет одновременно оперировать с 500 секций трубопроводов, 225 нагрузками и 36 источниками. И. Ихлов

3345. **Автоматическое регулирование угольных мельниц. Ланин В. С.**, Цемент, 1956, № 2, 17—21

Приводится система автоматич. регулирования угольных шаровых мельниц с применением электронных регуляторов системы ЭР, осваиваемая на Белгородском цементном з-де. В качестве регулирующего импульса принимается соотношение перепадов на мельнице и на измерительной диафрагме, установленной после циклона. Установлены регуляторы загрузки, т-ры и расхода сушильного агента. Регулирование работы мельниц — автономное, не согласованное с работой печей. Такая система оправдывается при централизованном приготовлении угольной пыли. Для индивидуального пылеприготовления более целесообразна загрузка мельниц, согласованная с режимом потребления топлива вращающейся печью. Приводится схема и описание загрузки мельниц по уровню пыли в промежуточном бункере (между мельницей и вращающейся печью). Е. Штейн

3346. **Проблемы, разрешаемые электронной машиной. Шнейдер, Райт** (Operating problems yield to electronic brain. Schneider J. C., Wright B. G.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 50, 168—170 (англ.)

Для решения ряда технологич. задач нефтяной пром-сти используется малая электронная счетно-решающая машина, в которой задание выполняется с помощью перфорированных карточек. Расчет процесса получения пропана из нефтяного газа требует 5 час. (через машину пропускается 5000 карточек) вместо 3—5 дней при использовании обычных счетных машин. Методом последовательного приближения этой же машиной можно рассчитать т-ры вспышки паров, для чего необходимо пропустить через машину 1600 карточек. И. Ихлов

3347 П. **Пневматический регулятор расхода газа. Конклинг** (Pneumatically operated gas flow control apparatus. Conkling William C.) [Wallace & Tiernan Inc.]. Пат. США 2715417, 16. 08. 55

Регулятор расхода газа поплавкового типа отличается кинематикой, связывающей поплавок с регулирующим устройством. И. Ихлов

3348 П. **Система регулирования дистилляции. Берджер** (Distillation control system. Berger Donald E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США, 2709678, 31.05.55

Система регулирования процесса дистилляции по анализу выходящего продукта, причем отбор пробы для анализа производится в нескольких точках колонны. Для переключения точек отбора предусмотрено спец. переключающее устройство. И. Ихлов

3349 П. **Газоотборное устройство с водяным охлаждением. Джонсон** (Water-cooled gas sampling device. Johnson James A.) [The American Metal Co. Ltd]. Пат. США 2731832, 24. 01. 56

Для охлаждения пробы газа, отбираемой для анализа из металлоплавильных печей и т. п., предлагается водяной холодильник, состоящий из трех концентрич. труб. Для компенсации тепловых расширений холодильник при помощи сальникового уплотнения крепится к нижнему концу центральной газовой трубы. И. Ихлов

См. также: Контроль состава 1554, 1627, 1828, 2768, 2835, 2849, 3039. Контроль общетехнич. параметров 1637, 1741, 2844, 2891, 2971.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

3350. **Химические вещества, вызывающие профессиональный рак. Трюо** (Les substances chimiques, agents de cancers professionnels. Truhaut René), Arch. malad. profess., 1954, 15, № 6, 431—470 (франц.)

Обзор. Излагается история открытия канцерогенного действия хим. в-в. Приводится классификация соединений, вызывающих рак. Описана зависимость возникновения профессионального рака от путей поступления этих в-в в организм, суммарной дозы, режима питания и др. Библ. 274 назв. С. Яворовская

3351. **К вопросу о заболеваниях профессиональным раком. Мозенже** (A propos des cancers professionnels. Mosinger M.), Arch. malad. profess., 1954, **15**, № 6, 471—475 (франц.)

Изложены взгляды на развитие профессионального рака в зависимости от дозы специфич. хим. раздражителей и др. факторов. Подчеркивается особенно сильное канцерогенное действие диметиламиноазобензола и 9,10-диметил-1,2-бензантрацена. С. Яворовская

3352. **Влияние малых количеств окиси углерода на некоторые функции человеческого организма в условиях хронического отравления. Девятка Д. Г.,** Врачебное дело, 1955, № 4, 341—344

Установлено, что при открытом сжигании природного газа в воздухе производственных помещений накапливается CO (0,06—0,12 *мг/л*). У 69% из 303 обследованных работников этих помещений к концу рабочего дня было определено снижение максим. артериального давления, у 63% — повышение миним., у 77,9% — понижение пульсового давления (у женщин несколько чаще, чем у мужчин), у 67,7% — замедление пульса. Кол-во гемоглобина уменьшалось в среднем на 2,7%. В среднем 33% гемоглобина к концу работы оказывалось блокированным CO. Рабочие жаловались на головные боли, вялость, ослабление памяти и т. д. В то же время отмечены явления привыкания к CO. Рекомендовано запретить открытое сжигание природного газа при отсутствии местной вытяжной вентиляции. Г. Дикарева

3353. **Исследования хронических отравлений окисью углерода на газовых заводах г. Цюриха. Борбели** (Untersuchungen im Gaswerk der Stadt Zürich in Schlieren über die chronische Kohlenoxydvergiftung. Borbély Franz), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas-und Wasserfachmännern, 1955, **35**, № 6, 139—**144** (нем.)

Приводятся некоторые данные о заболеваемости, потере трудоспособности и смертности рабочих газовых з-дов в Цюрихе в сравнении с Базелем (за 21 год в Базеле умерло 38% первоначального кол-ва рабочих, в Цюрихе 31%). Отмечено увеличение кол-ва заболеваний хронич. бронхитом, 10-кратное увеличение случаев рака дыхательных путей и щитовидной железы. Хронич. отравлений CO не отмечено. Считают, что при кол-ве карбоксигемоглобина в крови < 10% заболевания не могут возникнуть. Предлагаются предварительные и периодич. медицинские осмотры, технич. мероприятия по уменьшению загрязнения производственной атмосферы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 45826.

И. Саноцкий

3354. **Профилактика хронической интоксикации окисью углерода на заводах искусственного жидкого топлива. Григорьев З. Э.,** Врачебное дело, 1956, № 2, 175—178

Было установлено, что в воздухе рабочих помещений з-дов искусств. жидкого топлива конц-ии CO нередко превышают предельно допустимые. Рабочие из этих помещений в 1,5 раза чаще обращаются за медицинской помощью, чем рабочие других цехов. При медицинском обследовании 232 человек отмечено увеличение кол-ва различных жалоб, обнаружен вегетоастенич. синдром (у 35,5% мужчин и 58,9% женщин), миокардиодистрофия, гипертонич. болезнь и т. п. (у 25,3% мужчин и 22,1% женщин), изменения со стороны органов дыхания (у 22,9% мужчин и 7,4% женщин), отмечено некоторое снижение содержания гемоглобина и кол-ва эритроцитов в крови, повышение содержания карбоксигемоглобина. Предложено установить периодич. медицинский осмотр, модернизировать оборудование, улучшить контроль за соблюдением режима технологии, а также принять меры по улучшению вентиляции цехов. Г. Дикарева

3355. **Техника безопасности при электролитическом хромировании металлов. Ганслиан** (Nebezpečí při elektrolytickém chromování kovu. Hanslian Lubomir), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, **5**, № 5, 141—144 (чеш.)

При электролитич. хромировании металлов на электродах выделяются H_2 и O_2 (возможно образование взрывчатых смесей), увлекающие с собою в воздух мельчайшие капли электролита. При действии тумана электролита (CrO_3 и H_2SO_4) у рабочих наблюдались ожоги кожи (особенно между пальцами, на сгибах, вокруг ногтевого ложа), изъязвления слизистой оболочки полости носа (нередко с прободением носовой перегородки), конъюнктивит, заболевания дыхательных путей, реже — желудка и двенадцатиперстной кишки, кахексия. В качестве мер профилактики рекомендуется установка местных отсосов у ванн, хорошая организация общей приточно-вытяжной вентиляции, установка кранов с водой для обмывания кожи и глаз в случае попадания на них электролита. З. Бобырь

3356. **Пары органических веществ. Колман** (Organic vapors. Coleman Allan L.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, **16**, № 1, 28—30 (англ.)

Кратко рассмотрены возможные пути установления предельно допустимых конц-ий (ПДК) вредных паров органич. в-в в воздухе производственных помещений. Дано обоснование необходимости ежегодного издания перечня предварительных («экспериментальных») ПДК наряду с основным списком ПДК, одобренным Американской конференцией правительственных промышленных гигиенистов. Г. Дикарева

3357. **Техника безопасности и гигиена труда на нефтеперегонных заводах. Джирелли** (Sicurezza ed igiene nelle raffinerie di petrolio. Girelli Alberto), Securitas, 1955, **40**, № 3, 131—139 (итал.; рез. англ., нем.)

Углеводороды различного характера, содержащиеся в нефти и ее продуктах, могут вызывать поражения нервной системы (головные боли, головокружения, коматозные или возбужденные состояния и др.), болезни кожи (дерматиты, злокачественные опухоли), слизистых оболочек (расстройства питания, конъюнктивиты), крови. Описаны симптомы отравлений, меры первой помощи. В качестве мер профилактики рекомендуется ношение защитной одежды, респираторов, регулярное обмывание тела горячей водой с мылом, смазывание рук ланолиновыми мазями, периодические медицинские осмотры. В цехах необходимо установить достаточную вентиляцию, дежурство медицинских работников. З. Бобырь

3358. **Основные вопросы гигиены труда при каталитическом крекинге нефти. Фонгауз М. И.** (Probleme le fundamentale de igiena a muncii la cracarea catalitica a petrolului. Fongauz M. I.), An. Rom.-Sov Ser. igiena şi organiz. sanit., 1954, 8, № 4, 14—18 (рум). Перевод. См. РЖХим, 1955, 30869.

3359. **Техника безопасности на нефтеперегонном заводе. Романо** (L'opera della sicurezza in una raffineria di petrolio. Romano Roberto), Securitas, 1955, **40**, № 1, 22—30 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены мероприятия по технике безопасности на нефтеперегонном з-де фирмы Сокони в Неаполе. З. Бобырь

3360. **Профессиональные дерматиты в арсеналах и на военных заводах. Керангаль-дез-Эссар** (Les dermatoses professionnelles dans les arsenaux et établissements industriels des forces armées. Querangal des Essarts M. J.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S 112—S 117 (франц.)

Число профессиональных дерматитов на военных з-дах возрастает, благодаря применению нитро- и хлор-

производных ароматич. углеводородов, ароматич. аминов и их нитропроизводных, нитрофенолов, гидразина, хлорацетофенона, нитрогуанидина, гремучей ртути. Конгресс правительственных промышленных гигиенистов США в 1953 г. установил для паров некоторых из этих в-в следующие предельно допустимые конц-ии в воздухе: (в *мг/м³*); динитротолуол 1,5, тетрил 1,5, тринитротолуол 1,5, трихлорнафталин 5. К профилактич. мероприятиям отнесены меры индивидуальной защиты (ношение фартуков, обуви, рукавиц и очков), применение для мытья кожи высококачественных моющих средств. При работах с тетрилом рекомендуется применение мыл—индикаторов с розово-фиолетовым окрашиванием пены в присутствии тетрила. С. Яворовская

3361. **Определение содержания формальдегида в воздухе. Мак-Доналд** (Formaldehyde in air. A specific field test. MacDonald William E., Jr), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, **15**, № 3, 217—219 (англ.)

3362. **Профессиональные вредности в производстве синтетического каучука и их профилактика. II. Покровский В. А.,** Гигиена и санитария, 1954, № 7, 22—26

Приведены предельно допустимые конц-ии (*мг/л*) в воздухе производственных помещений наиболее токсичных в-в, употребляемых в произ-ве синтетич. каучуков (акрилонитрил, ацетальдегид, дивинил, дихлорэтан, псевдобутилен, стирол и пр.), и рекомендованы меры, предупреждающие хронич. отравления и острые интоксикации, вызываемые этими в-вами. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 1575. И. Лекае

3363. **Контроль над загрязнением воздуха. Маллетт** (Air-pollution control. Mallette Frederick S.), Instn Mech. Engrs, 1954, **168**, № 22, 595—627 (англ.)

Помимо вопросов, изложенных в статье того же автора (РЖХим, 1955, 30877), освещаются также проблемы борьбы с загрязнением воздуха газами предприятий черной металлургии, хим. и резиновой пром-сти. Библ. 60 назв. Г. Рабинович

3364. **Промышленные пыли. Проблема свободного кремнезема. Прюво** (Les poussières industrielles. Le problème de la silice libre. Pruvot P.), Ingrs et techniciens, 1954, № 62, 25, 27, 29, 31; № 63, 45, 47 (франц.)

Рассмотрены распространение и свойства существующих форм кристаллич. и аморфной SiO_2, ее гидратной формы и минералогич. ее разновидности. Указывается, что болезнетворным агентом, вызывающим силикоз, является мелкодисперный ($>5\mu$) кварц. Гель SiO_2 не вызывает силикоза. Кратко изложены пьезоэлектрич. и хим. теории патогенеза силикоза. Методы определения вредной разновидности и конц-ии SiO_2 должны позволять выявлять лишь частицы $<5\mu$ и SiO_2 в виде кварца отдельно от других ее модификаций. Описаны существующие хим. методы: Тростеля и Винна, Кнопфа, метод BF_4H; физич. методы: петрографич., дифференциальный термич. и рентгеноструктурный анализы. Отмечается, что в стадии разработки находятся два новых метода: пьезоэлектрич. и радиоактивный. См. также РЖХим, 1955, 39393. В. Злочевский

3365. **Оседающие аэрозоли в атмосферном воздухе г. Баку и их санитарно-гигиеническое значение. Эфенди-заде М. М., Штейнгарт Д. М.** (Бакы шәһәринин атмосфер һавасында чөкән аэрозоллар вә онларын санитарија-кикиеник әһәмиййәти. Эфәндизадә М. М., Штейнгарт Д. М.), Азәрб. тибб ж., 1955, № 1, 5—10 (азерб.), 67—71 (русс.)

Загрязнение воздушного бассейна Баку обусловливается как выбросами промышленных предприятий, так и характером почвы и климатич. условиями. Макс. запыленность наблюдается в летнее время. Оседающие аэрозоли содержат в пересчете на окислы (в %): SiO_2 39,6, CaO 20,95, Fe_2O_3 8,03, Na_2O 4,84, Al_2O_3 2,63 и др. Отмечена зависимость между степенью загрязнения воздуха и заболеваемостью населения ларинготрахеитом и бронхитом. Для борьбы с запыленностью воздуха рекомендуется устроить лесопарковые защитные зоны вокруг города (особенно в наиболее запыленных районах), увеличить зеленую площадь внутри городского кольца, замостить площади и улицы на окраине города и проводить систематич. уборку и поливку улиц. Б. Товбин

3366. **Обеспыливание в керамическом производстве. III. Леви** (Notion sur le dépoussiérage dans l'industrie céramique. III. Levy J. P.), Ind. céram., 1954, № 457, 262—269 (франц.)

Рассмотрена проблема пылеулавливания в произ-ве керамич. изделий. Приведено описание конструкций различных пылеуловителей (сухих и мокрых ударного действия, матерчатых фильтров, электрофильтров и пр.). Предложен выбор воздуховодов системы вытяжной вентиляции и приведен пример подсчета сопротивлений воздуховодов. Описана установка вентиляционного агрегата, обслуживающего дезинтеграторы и бегуны в цехе огнеупоров. Показано, что наиболее опасными в отношении заболевания рабочих силикозом являются произ-ва фаянса и фарфора. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 33701. В. Злочевский

3367. **Количественные определения пыли на фарфоровых заводах при помощи кониметра. Шмидт, Бек** (Konimetrische Staubmengenbestimmungen in Porzellanfabriken. Schmidt Bernh., Beck H.-U.) Z. Hyg. und Infektionskrankh., 1955, **142**, № 2, 163—176 (нем.)

Определение пыли в атмосфере цехов фарфорового з-да производилось при помощи кониметра. Оценка запыленности устанавливалась путем подсчета числа частиц (Ч) пыли в 1 *мл* воздуха. Подсчет Ч проводился посредством вмонтированного в кониметр микроскопа при 200-кратном увеличении и ярком равномерном освещении. Для определения среднего содержания Ч проводились многочисленные параллельные опыты. Среднее кол-во Ч в 1 *мл* воздуха колебалось в пределах 33—145 в зависимости от размеров цеха. Рекомендованы мероприятия по борьбе с запыленностью на фарфоровых з-дах. Б. Товбин

3368. **Очистка дымов электрофильтрами. Минкато** (Depurazione dei fumi con particolare riguardo alla precipitazione elettrostatica. Mincato Gianni), Quaderni studi e notizie, 1953, **9**, № 161, 877—881 (итал.)

См. РЖХим, 1955, 8798.

3369. **Пожароопасность и взрывоопасность синтетических пылевидных красителей и граммпластмасс в пылевидном состоянии и меры борьбы со взрывами. Товбин Б. А.,** Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955. Моск. ин-т хим. машиностр. М., 1956, 70—93

Исследовались факторы, влияющие на взрывчатость пыли (П) (степень дисперсности, хим. активность между газом и в-вом, электризация П, характер источника воспламенения, влажность П, состав и влажность воздуха). Описана эксперим. установка и методика проведения опытов. Определены коэфф. распыления, нижние пределы взрыва аэровзвесей, т-ры их воспламенения и условия их самовозгораемости. Дана классификация П по степени пожаро- и взрывоопасности. Перечислены мероприятия по борьбе со взрывами на предприятиях. М. Фишбейн

3370. **О возможности воспламенения нефтяных паров и газов от механических искр. Зайченко В. Н., Гельфанд Е. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по техн. безопасности, 1956, № 9, 64—80

Исследовалось воспламенение паров нефтепродуктов и газов (бензина прямой перегонки, крекинг-бензина, бензола, газов прямой перегонки нефти, газов пиролиза нефтепродуктов, естественных нефтяных газов, пропана, пропилена и водорода) от искр, возникающих при ударе стали о сталь, стали о чугун и стали о кремень, при прохождении смесей паров и газов с воздухом при исследуемом температурном режиме с миним. скоростью, необходимой для поддержания постоянной конц-ии взрывчатой смеси. Приведены значения верхних и нижних пределов воспламенения и т-ры воспламенения смесей. М. Фишбейн

3371. **Огнеопасность и взрывоопасность веществ, применяемых в парфюмерной и химической промышленности. Товбин Б. А.,** Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955. Моск. ин-т хим. машиностр. М., 1956, 5—24

Исследовалась огне- и взрывоопасность в-в, применяемых в парфюмерной и хим. пром-сти. Описана аппаратура и методика проведения опытов. Определены т-ры вспышки и воспламенения, упругости паров, пределы взрываемости в-в с т-рой вспышки до 45°. Показана зависимость от т-ры упругости паров в-в с т-рой вспышки 28° и ниже при соотношении паровой и жидкой фаз 2:3 и даны нижние пределы их взрываемости (эксперим. и расчетные). Приведена классификация синтетич. душистых в-в по их пожароопасности. М. Фишбейн

3372. **Определение условий воспламенения смесей нефтяных паров и газов с воздухом. Зайченко В. Н., Али-Заде З. А., Манюшко В. Н.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по техн. безопасности, 1956, № 9, 81—90

Определялись нижние и верхние пределы воспламенения смесей естественных и искусств. (газы крекинга и пиролиза) нефтяных газов с воздухом, а также т-ра воспламенения смесей при инициировании его раскаленными проволоками и определены также периоды задержек воспламенения при различных т-рах. М. Фишбейн

3373. **Предупреждение взрывов газа в производстве. Забетакис, Джонс** (The prevention of industrial gas explosion disasters. Zabetakis M. G., Jones G. W.), Chem. Engng. Progr., 1955, **51**, № 9, 411—414 (англ.)

Пределы воспламенения горючих газов зависят от степени разбавления их O_2, воздухом, Cl_2 и др., а также от т-ры и давления газовой смеси. Приведена ф-ла, при помощи которой можно определить нижние пределы воспламенений смесей газов, если известны пределы воспламенения каждого компонента при определенных т-ре и давлении. К числу мероприятий по устранению взрывов относится контроль содержания O_2 в газовых смесях. Установлено, что смесь C_2H_6-CO_2-воздух, содержащая менее 14% O_2, не распространяет пламени. Б. Товбин

3374. **Технические мероприятия для повышения безопасности при переработке динамитных смесей. Казали** (Recenti applicazioni tecniche per una maggiore sicurezza nella lavorazione degli impasti per dinamiti. Casali Dino), Securitas, 1955, **40**, № 1, 7—9 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны мероприятия по технике безопасности труда на динамитном з-де в Авельяне (Италия). Наиболее опасная операция — смешивание ингредиентов и желатинирование — происходит в железобетонном подвале без участия обслуживающего персонала. Управление и наблюдение ведутся дистанционно, с помощью приборов, в том числе телевизора, обеспечивающего постоянный эффективный и безопасный контроль. З. Бобырь

3375. **Последствия взрыва баллона с метаном, вызываемого механическими причинами или коррозией металла. Тревиссой** (Effetti dello scoppio di bombole di metano per cause meccaniche o per corrosione del materiale: Tentativo di calcolo della distanza del vertice della traiettoria percorsa da una scheggia di bombola di dimensioni medie. Trevissoi Carlo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1953, **11**, № 2, 27—32 (итал.)

Произведен расчет зоны действия осколков, образующихся при взрыве баллона с метаном под давл. 200 *атм*. Определена начальная скорость осколков средней величины, равная 175 *м/сек*, и высота траектории полета осколков в зависимости от угла их вылета при взрыве баллона. Ю. Малышев

3376. **Проектирование производств, перерабатывающих газы при высоких давлениях. Лонга** (Misure di sicurezza in sede di progettazione per un impianto ove si trattano gas ad elevatissima pressione. Longa Luigi), Securitas, 1955, **40**, № 1, 20—21 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

При проектировании з-да фирмы Монтекатини предупреждается возможность возникновения пожаров и взрывов, могущих произойти вследствие утечки сжатых горючих газов. С этой целью цехи з-да запроектированы достаточно обширными и снабжены усиленной вентиляцией; окна и световые фонари делаются больших размеров и выполняются из легких материалов. Прокладка магистральных газопроводов осуществлена вне зданий. Некоторые цехи разделены на отсеки железобетонными переборками и над аппаратурой сделана легкая выносная кровля. В наиболее опасных местах расположены автоматически действующие огнетушители. Предусмотрена также возможность разбавления горючих газов в газгольдерах азотом. З. Бобырь

3377. **Проект новых правил сооружения и эксплуатации кислородных установок. Шуберт-Магер** (Entwurf der neuen Vorschriften für den Bau und Betrieb von Sauerstoffwerken. Schubert-Mager Walter), Chem. Technik, 1955, **7**, № 9, 509—510 (нем.)

Обсуждается проект новых правил сооружения и эксплуатации кислородных установок с точки зрения обеспечения безопасности процесса. В. Коган

3378. **Исследования в области подбора материалов, составления расчетов и разработка конструкций противовзрывных мембран. Кронов Н. А.,** Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955. Моск. ин-т хим. машиностр. М., 1956, 199—218

Описаны типы предохранительных пластин (П) и материалы, применяемые для изготовления разрывных дисков. Приведены расчеты предохранительных П. Разработана конструкция предохранительной П для полимеризатора з-да синтетич. каучука и найдена зависимость разрушающего действия давления предохранительных П от конструкции крепления П, ее формы, характера приложения нагрузки, толщины, диаметра и материала П. Даны расчетные ф-лы для определения разрушающих давлений на П при испытании их на разрыв. М. Фишбейн

3379. **Неправильное расположение трубопроводов и предохранительных устройств к ним на химических и энергетических предприятиях как причины производственных аварий. Кёлер** (Fehlerhafte Rohrleitungsführung und Sicherung in chemischen und energietechnischen Produktionsbetrieben als Ursache von Betriebsunfällen und Schäden verschiedener Art. Köhler Curt), Chem. Technik, 1956, 8, № 4, 224—231 (нем.)

Приведены описания различных видов защиты от коррозии и эрозии трубопроводов с целью увеличения срока их службы и снижения эксплуатационных рас-

ходов. Неправильный монтаж системы трубопроводов может повести к авариям и к несчастным случаям. Приведены схемы неправильно смонтированных систем и описаны последствия такого монтажа. Я. Дозорец

3380. **Воздушное отопление фабричных и складских помещений. Мюрман** (Luftheizungen für Fabrikations- und Lagerräume. Mürmann H.), Sanit. Technik, 1956, **21**, № 5, 194—197 (нем.)

Описываются системы воздушного отопления производственных помещений. Проведено сравнение эксплуатации центральных систем и индивидуальных воздухоподогревателей различных конструкций. Приводятся описания воздухоподогревателей, в которых применяются различные теплоносители. Я. Дозорец

3381. **Удаление пара из производственных помещений. Томасян** (Un nou sistem de îndepărtare a vaporilor din sălile de fabricație. Tomasian E.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 5, 23 (рум.)

Описана установка, служащая для удаления пара с поверхности открытых выпарных аппаратов (А), применяемых на пищевых предприятиях. Над А устанавливается зонт, снабженный выступающей над крышей вытяжной трубой. Воздух, нагреваемый паровой рубашкой А, устремляется под зонт и увлекает с собой пары, образующиеся на открытой поверхности А.

Я. Матлис

3382. **Экспериментальное исследование ионизационной предохранительной аппаратуры для газовых горелок. Тезио** (Esame sperimentale di una apparecchiatura di sicurezza a ionizzazione per bruciatori di gas. Tesio Manlio), Termotecnica, 1955, **9**, № 3, 102—107 (итал.)

Дана схема электрич. устройства для контроля работы газовых горелок, в которой токовыпрямляющие свойства пламени использованы в системе реле, автоматически гасящей и зажигающей сигнальные лампы и отключающей подачу газа в случае угасания пламени. Одно из устройств снабжено электрич. свечой для автоматич. зажигания газа при угасании пламени. З. Бобырь

3383. **Аппаратура по технике безопасности на выставке Achema XI.** — (Unfallverhütung und Arbeitsschutz an der Achema XI. — Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 13, 274—276 (нем.)

Кратко описана аппаратура по технике безопасности, демонстрированная на выставке во Франкфурте-на-Майне: предохранительный вентиль для цистерн с горючим; прибор для определения опасных конц-ий вредных газов и паров, построенный на принципе различной скорости диффузии газов через пористые стенки; предохранительная лампа Деви, укрепленная на поплавке (используется для установления опасных конц-ий газов в тесных помещениях); аппарат для искусств. дыхания; полумаска, снабженная фильтрами, для защиты органов дыхания от тонкоизмельченной пыли, а также паров некоторых органич. р-рителей; морозо- и огнестойкие перчатки из искусств. резины, препятствующие хим. и механич. повреждениям кожи; прибор для безопасного перемещения к-т и щелочей; защитная аппаратура, применяемая при работе с взрывоопасными в-вами. Б. Товбин

3384 П. **Прибор для обработки воздуха. Ферго** (Appareil pour le traitement de l'air. Fergot A.). Франц. пат. 1090314, 29. 03. 55 [Génie chim., 1955, **74**, № 3, 92 (франц.)]

Прибор содержит фильтры из пластич. материалов, не поддающихся действию к-т. Фильтры пропитываются в-вами для освобождения воздуха от вредных примесей (нерастворимых и растворимых, жидких и газообразных). Прибор включает также рефрижератор, теплообменник и аспиратор, что обеспечивает нагревание, охлаждение и очистку воздуха. Н. Соловьева

3385 П. **Способ уменьшения осаждаемости пыли. Пенни** (Verfahren zur Verminderung des Niederschlagens von Staub. Penney Gaylord W.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. ФРГ 904405, 18. 02. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 180 (нем.)]

Для уменьшения осаждаемости электрически заряженных частиц (Ч) пыли на стенах и потолке помещения, куда подается воздух, очищаемый в электростатич. пылеосадителях, последний перед очисткой разделяется на 2 (или более) потока, очищаемых отдельно. Остающиеся после очистки Ч обладают в разных потоках зарядами противоположной полярности, которые при смешивании потоков (до или после ввода их в помещение) нейтрализуются, и Ч оседают под действием силы тяжести. Ю. Скорецкий

3386 П. **Усовершенствование очистителей.** (Perfectionnement aux épurateurs) [Aktiebolaget Svenska Flaktfabriken]. Франц. пат. 1077665, 10. 11. 54 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 179 (франц.)]

Удаляемый из сушилки воздух при прохождении его через очиститель пропускается при помощи распределительных устройств или сифонов через змеевик, подогревая при этом циркулирующую в системе воду, тепло которой далее используется, напр., для подогрева воздуха в местной вентиляционной системе. Н. Соловьева

См. также: Отравления и др. травмы и борьба с ними 1322, 1324; 1068Бх, 1106Бх, 1108—1114Бх, 1116—1120Бх, 1123Бх; Борьба с запыленностью 3252, 3254, 3258, 3259.

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Справочник химика. Том I. Часть научная. Изд. 3-е. Ред. Болль (Memento du chimiste I. — Partie scientifique. 3-e éd. Réd. Boll Marcel. Paris, Dunod, 1957, 762 p.) (франц.)

Часть I. Математические таблицы. Измерения.

Таблицы логарифмов, таблица обратных величин, степеней, корней и т. п. для чисел 1 — 100; системы и единицы измерений, иностранные меры, ошибки измерения, универсальные константы, денсиметрия, барометрия, термометрия.

Часть 2. Свойства элементов.

Классификация, атомные ядра, изотопы, ядерная химия, электронные орбиты, валентности, диаметры атомов и ионов.

Часть 3. Константы чистых веществ и минералов.

Структура кристаллов и молекул, различные состояния водорода, таблицы свойств неорганических соединений, органических соединений и минералов.

Часть 4. Молекулярные свойства.

Поверхностное натяжение и парахор, вязкость, фильтрование, теплопроводность, термическое расширение, теплоемкость, теплота плавления, теплота испарения, критические константы, давление пара.

Часть 5. Теплоты и свободные энергии реакций. Химические равновесия. Скорости реакций. Горение.

Часть 6. Оптические данные.

Спектральный анализ, спектры комбинационного рассеяния, флуоресценция, рефракция, оптическая активность, сахариметрия.

Часть 7. Электрические и магнитные данные.

Дипольные моменты, электропроводность чистых металлов, термопары, электролиз, проводимость электролитов, электролитическая диссоциация, подвижности и числа переноса, теплоты образования ионов, pH и rH, магнитная восприимчивость простых веществ и химических соединений, ферромагнетизм.

Часть 8. Сплавы. Растворы. Коллоиды.

Растворимость, плотность, поверхностное натяжение, вязкость растворов.

Часть 9. Аналитическая химия.

Качественный анализ, весовой анализ, электроанализ, объемный анализ, газометрия.

Часть 10. Разные рецепты.

Д. Тумаркин

Карманные справочники Дюно. Химия. Изд. 66-е. Ред. Жуссе. Том I. Измерения. Физические константы химических соединений. Том II. Свойства и характеристики органических веществ. Том III. Неорганическая химия. Анализ неорганических и органических веществ. (Aide-mémoire Dunod. Chimie. 66-e éd. Joushet J. Paris, Dunod, 1957. T. I. Mesures. Constantes physiques des corps chimiques. LXXII, 208, LXIV p. T. II. Proprietés et caracteristiques des corps organiques. 255, LXIV p. T. III. Chimie minérale. Analyse minérale et analyse organique. XXXI, 209. LXIV p.) (франц.)

Справочник предназначен для студентов, химиков, инженеров, работников промышленности, фармацевтов, учащихся технических учебных заведений.

Д. Тумаркин

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

M

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 21/III-1957 г. Тираж 4500. Формат бумаги 84×108¹/₁₆ Зак. 1145
Печ. л. 50,84. Бум. л. 15¹/₂. Уч.-изд. 93,0.

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR